

学位論文 博士(理学)

軟 X 線吸収微細構造によるその場測定システム
の開発と不均一触媒反応の観測への応用

2018 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

伊勢川和久

目次

第 1 章 序論	1
1.1. 不均一触媒と表面化学	1
1.2. X 線内殻分光技術と放射光の発展	3
1.3. <i>In situ</i> X 線内殻分光	4
1.4. 燃料電池中の固体高分子電解質 Nafion	7
1.4.1. 燃料電池の歴史	7
1.4.2. PEFC における Nafion の役割と劣化機構	10
1.4.2.1. Nafion と白金触媒の相互作用	11
1.4.2.2. 劣化機構	11
1.4.2.3. PEFC の <i>in situ</i> 測定	12
1.5. 銀触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応	13
1.5.1. 工業利用と触媒開発	13
1.5.2. 活性酸素種の研究	15
1.6. 本研究の目的	17
第 2 章 実験手法の原理	26
2.1. 吸収端近傍 X 線吸収微細構造(Near Edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) ^[1]	26
2.1.1. 原理と特徴	26
2.1.2. 測定	28
2.1.3. シミュレーション	30
2.2. X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	32
2.2.1. 原理と特徴	32
2.2.2. NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, 準大気圧 X 線光電子分光)	35
[参考文献 2]	37
第 3 章 固体高分子形燃料電池の <i>in situ</i> 測定と Nafion の分解の研究	38
3.1. 電気化学軟 X 線 XAFS 装置の立上げと S-K XANES による湿度に依存した PEFC 中の Nafion の化学状態変化の研究	38
3.1.1. はじめに	38
3.1.2. 軟 X 線電気化学 XAFS 装置開発	38
3.1.3. 実験	41
3.1.3.1. XANES 測定	41
3.1.3.2. 試料	41
3.1.3.3. XANES シミュレーション	41

3.1.4. 結果・考察	43
3.1.4.1. 標準試料の測定	43
3.1.4.2. Nafion の光分解	44
3.1.4.3. PEFC の <i>in situ</i> 電気化学 S-K XANES 測定	48
3.1.4.4. Nafion の不可逆的分解	51
3.1.5. 結論	53
3.2. <i>In situ</i> S-K XANES を用いた PEFC に対する O ₂ ガスおよび硫黄不純物の 影響の研究	54
3.2.1. はじめに	54
3.2.2. 軟 X 線電気化学 XAFS 装置の改良と実験	54
3.2.3. 結果・考察	57
3.2.3.1. 酸素雰囲気における湿度変化の効果	57
3.2.3.2. 白金吸着原子状硫黄に対する酸素ガスの効果	63
3.2.4. 結論	68
[参考文献 3]	69
第 4 章 エチレンのエポキシ化反応条件下における Ag(111)単結晶モデル触媒上 の含酸素種の研究	71
4.1. はじめに	71
4.2. オージェ電子収量 NEXAFS 測定システムの開発	71
4.3. 実験	75
4.4. 結果・考察	76
4.4.1. Ag(111)上での求核酸素と求電子酸素の作り分け	76
4.4.2. オージェ電子収量酸素 K 端 NEXAFS によるカーボネートの配向性 についての検討	80
4.4.3. 昇温による表面酸素種の変化	82
4.5. 結論	84
[参考文献 4]	85
第 5 章 結論と今後の展望	87
[参考文献 5]	90
業績	91
謝辞	94

第1章 序論

1.1. 不均一触媒と表面化学

触媒とは、反応前後で自分自身は変化しないが化学反応を促進する物質のことを言う。触媒反応はハーバーボッシュ法を始め、樹脂や薬品の合成、ひいては生物体内の酵素など我々の生活の全てを支えている。触媒反応の発見は 1823 年の J. W. Döbereiner による白金上の H_2 の燃焼反応の発見だと言われている^[1]。「触媒」という言葉を定義したのは J. J. Berzelius であり、1835 年に著書の中で始めて「触媒」という言葉を用いた^[2]。J. J. Berzelius は現在の元素記号の表記方法の提案などもしている。1839 年には W. R. Grove によって初期の燃料電池が作られた^[3]。

さて、触媒には均一触媒と不均一触媒が存在する。均一触媒は主に有機や生体反応で用いられ、反応物質と触媒が同じ相である。一方、不均一触媒は例えば多孔質の担体に載せられた金属微粒子などであり、反応物質の流路に配置あるいは反応物質中に分散するなどして用いる。不均一触媒は工業的な化学反応、排気ガス処理、燃料電池や水の光分解など様々な系に用いられている。触媒は反応物質と中間体を形成して活性化エネルギーを小さくすると言われているが、詳細な反応機構が明らかになっていないものが多い。

かつて W. E. Pauli が「固体は神が創り給うたが表面は悪魔が創った」と発言したと言われているように、不均一触媒の表面は反応の場であると同時に最大の謎である。固体の結晶内部は規則的な構造をしているが、表面は不連続な構造であるため特殊な電子状態をとる。Fig. 1.1.1 に固体表面構造の一例を示した。触媒の場合こうした構造が反応を促進したり阻害したりする。また、表面エネルギーの緩和のために物質によっては単純な結晶の断面とは違う構造に再構成することがある。その最も有名な例が Si(111)であり、1985 年に高柳らによって Fig. 1.1.2 に示すような非常に複雑な (7×7) 構造に再構成されることが解明された^[4]。この成果には 1982 年に開発された走査型トンネル顕微鏡が大きな役割を果たした^[5]。 (7×7) というのは Wood の記法と呼び、簡単に言うと平面の基本格子 (1×1) に対する比率を表す。Fig. 1.1.2 では緑で示された (1×1) 構造に対して、 (7×7) 構造は 49 倍の面積を持つ長周期構造であることが分かる。

このように単体の表面構造も 20 世紀末になるまで明らかになっておらず、触媒の反応機構の研究に至っては未だ発展途上である。反応中の表面が詳細に研究された数少ない系のひとつとして白金を用いた CO 酸化反応が挙げられる^[6]。この研究により G. Ertl は 2007 年にノーベル賞を受賞している。この系は、伝統的な系であり 1932 年に表面化学の分野で初めてノーベル賞を受賞した I.

Langmuir も研究テーマにしていた．この現象の研究が上手くいった要因は 3 つある．比較的低压で反応が進行すること，振動反応が 1 秒以上の遅い変化であることと，数百 nm から mm の広い範囲が一斉に変化することである．他の多くの系はナノ，ピコ秒の変化が nm オーダーの範囲で起きているため，表面状態の解明は非常に困難である．複雑な表面現象の解明のために，日進月歩で新たな測定手法が開発されている．

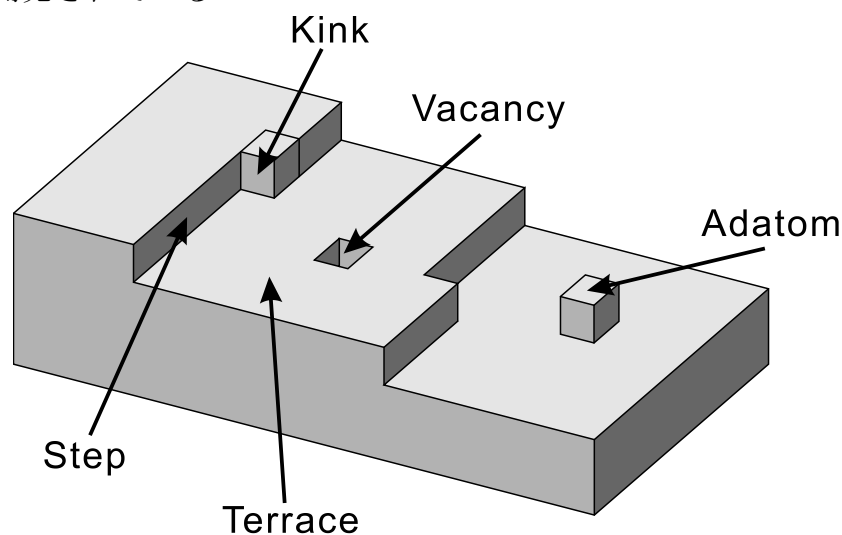


Fig. 1.1.1. 固体表面の模式図．

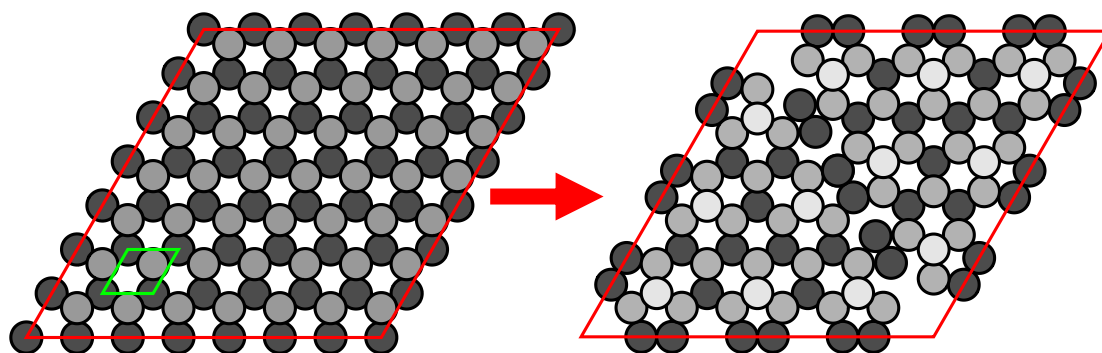


Fig. 1.1.2. Si(111)の (7×7) 構造への再構成．緑の範囲が (1×1) ，赤の範囲が (7×7) ．

1.2. X 線内殻分光技術と放射光の発展

表面分析の手法としては古くから電気化学，赤外分光法や各種顕微鏡などが存在する．しかし，これらの手法には測定できる化学種や条件に制約がある．X 線内殻分光法は元素選択的に化学状態を観測できる強力な測定手法であるが，実用化されたのは 20 世紀後半である．X 線は 19 世紀末に W. C. Röntgen によって発見された^[7]．X 線による回折や吸収，光電効果などの現象が発見され，原理の解明と共に物質の分析手法として用いられるようになった．X 線吸収分光法は元素によって吸収する X 線のエネルギーが違うため，早くから元素分析に応用されるようになった．スペクトルの形状の解釈も 1930 年代に R. de L. Kronig によって不完全ながらも理論化された^[8]．一方で，初期の分光器は分解能が極めて低かったために光電子分光法による測定はほとんど行われなかった．その後 1950 年代の K. Siegbahn による X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)の発展と^{[9][10]}，1970 年代の F. Lytle らによる広域 X 線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)理論の発展^[11]により X 線内殻分光測定技術は一挙に発展していった．XPS は光電子の束縛エネルギーから元素選択的に化学状態を観測できる手法で，EXAFS は X 線の吸光度から結合距離や結晶性の情報が得られる手法である．詳しい手法の解説は第 2 章で述べる．

また，X 線内殻分光法の発展の歴史は X 線源の進化の歴史でもある．1947 年にジェネラルエレクトリック社の研究員によって電子シンクロトンから放射光と呼ばれる強力な電磁波が放出されることが発見された^[12]．シンクロトロンとは荷電粒子加速器であり，ニュートリノの研究など高エネルギー物理学のための施設である．高エネルギー物理の学者にとって放射光はエネルギーの損失に他ならなかったが，高輝度，連続光，偏光性など表面測定にとって有利な要素が多く 1956 年頃から X 線源としての利用が始まった^[13]．加速器を間借りした初期の放射光実験施設を第一世代と呼び，1975 年ごろから第二世代の放射光専用のシンクロトン施設が建設されるようになった．第二世代になり高分解能化したことで EXAFS だけでなく，より酸化数や空軌道の構造に敏感な X 線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)，または吸収端近傍 X 線吸収微細構造(Near Edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)と呼ばれる手法も実用的になった．EXAFS, XANES, NEXAFS を総称して XAFS と呼ぶ．アンジュレーターによる高輝度を実現した第三世代や，さらに低エミッタンスなコヒーレント光を実現した第四世代により従来にない測定手法が開発されている．

1.3. *In situ* X 線内殻分光

触媒表面の研究において重要なことは *in situ* (その場)観察を行うことである。触媒合成の分野では反応している触媒を用いた実験のみを「その場」と呼ぶ傾向があるが、表面化学の分野では反応条件に近い環境であれば反応していなくても「その場」と呼ぶ。特に反応している場合は「*operando* (運転中の)」という別の語を用いる場合もある。触媒の表面分析のためには実環境とは多少異なった測定システムを用いる必要があるため、X 線内殻分光法によるその場観察には2つの大きな課題がある。

一つ目はマテリアルギャップである。例えば、排気ガス処理触媒の場合貴金属微粒子以外にセラミック担体や炭素種などの不純物が含まれている。表面分析手法を効果的に用いるには試料の十分な結晶性と清浄性が求められる。そのため基礎研究においては金属単結晶をモデル触媒にすることが多い。一方で、担持微粒子触媒は大表面積、不均一な表面構造、担体効果、合金効果などの要素により活性を得ているものが多い。例えば、一般に金は化学的に不活性であるが、酸化物担持ナノ微粒子にすると担体と金の界面で低温 CO 酸化反応が起きることが知られている^[14]。また、周期表において Rh の両隣にある Ru と Pd を原子レベルで均一に混合すると Rh とよく似た電子状態が実現するという報告もある^[15]。これらは単結晶によるモデル実験が難しい系の典型例といえるだろう。

二つ目はプレッシャーギャップである。X 線内殻分光法は強力である一方で測定に用いられる X 線や電子の強度の減衰を防ぐために、超高真空が必要なものが多い。

前項で述べたように近年の放射光の高輝度化と検出器の高度化によりこれらの課題は一部解決しつつある。ここで、XAFS と XPS を用いた最先端の *in situ* 測定法についていくつか紹介する。

硬 X 線 XAFS は元から透過力が高いためプレッシャーギャップはあまり問題ではなく、放射光の高輝度化により QXAFS(Quick XAFS), DXAFS(Dispersive XAFS)やポンプ・プローブ法などの高速 *in situ* 測定法が実用化されている。硬 X 線と軟 X 線の明確な定義はないが、主に軽元素の XAFS の測定に用いられる～4000 eV 程度までを軟 X 線と呼ぶ傾向にある。まず、QXAFS は高速で入射エネルギーを掃引することでスペクトル 1 本を 100 ms 以下の時間で測定する手法である^[16]。QXAFS は試料の自由度が高く、*in situ* 測定には Fig. 1.3.1 に示したような測定用セルが用いられる。この図は固体高分子形燃料電池セルを意識した電気化学透過法 XAFS セルであるが、窓材に直接触媒を担持したものや^[17]、第3の窓を持つものなど^[18]汎用性の高いコンセプトを持つ。第3の窓は蛍光法 XAFS 測定のほか、紫外・赤外分光法測定などに用いられる。セルを用いた研究例とし

て、電位掃引時の固体高分子形燃料電池の金属触媒の表面状態の変化の時間分解測定や^{[19][21]}、三次元顕微分光 EXAFS による固体高分子形燃料電池の劣化過程の三次元マッピングなどが挙げられる^[22]。次に、DXAFS は測定に必要な範囲のエネルギーを一度に照射することでスペクトル 1 本を最短で 1 ns ほどの時間で測定できる手法である^[23]。試料の均一性が求められるため触媒の *in situ* 測定にはあまり応用されていないが、PdO 微粒子を用いた CH₄ 酸化反応の観察などの例がある^[24]。ポンプ・プローブ法はレーザーによる表面励起と測定のための X 線の照射のタイミングを調整することでフェムト秒オーダーの現象を測定できる手法である^[25]。水溶液中の錯体の中心金属のレーザー励起前後の電子状態の観察などの測定例がある^[26]。

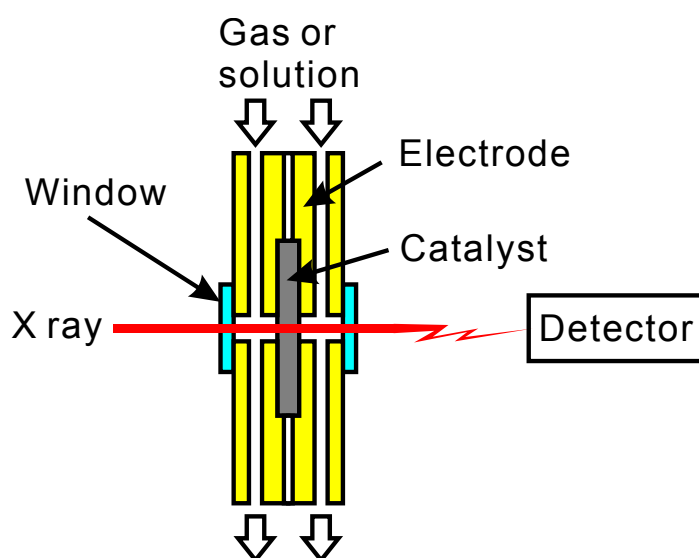


Fig. 1.3.1. 典型的な *in situ* 硬 X 線 XAFS セルの模式図。

軟 X 線 XAFS 測定技術についても近年目覚ましい進歩をしている。試料の厚さを 1 μm 以下にすれば軟 X 線でも透過法による測定が可能であり、触媒と気体や液体との界面のその場測定が行われている^{[27][28]}。XAFS の測定には透過法(吸光度)以外にも電子収量法や蛍光収量法などが存在し、試料を薄くできない場合にはこれらの測定法が用いられる。測定に用いられる軟 X 線も光電子も蛍光も透過力が小さいため測定装置を工夫する必要がある。超高真空のビームラインと大気圧中の試料と検出部を仕切る方法としては、差動排気^[29]や 1 μm 以下の厚さの膜^[30]を設置する方法などがある。一方で、これらの測定は金属触媒の測定例であり、反応種、溶媒や電解質などの軽元素分子のその場測定ではない。軽元素分子の XAFS 測定にはさらに低エネルギーの X 線を用いるため、化学状態の微小な変化を分析できるような良い S/N でスペクトルを得ることが難しい。そのため軽元素分子の XAFS 測定は物質の検出や帰属を目的にする場合が多い。光

触媒の層間分子^[31]や SO₂ ガスの酸化・還元生成物^{[32][33]}の測定などの例が挙げられる。近年、ポンプ・プローブ法による Ru 上の CO 酸化反応の中間体の観測が報告されているが^[35]、未だ XAFS は軽元素分子の化学状態の変化をその場観察する手法として一般的になったとは言えない状況である。

従来の XPS は軟 X 線を用いた超高真空下の測定が基本であったが、21 世紀に入り光源の高輝度化と検出系の高度化により NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, 準大気圧 X 線光電子分光), HAXPES (HArD X-ray PhotoElectron Spectroscopy, 硬 X 線光電子分光)などが開発されてその場測定技術として実用的になった。NAP-XPS は差動排気系を用いて準大気圧の試料槽と超高真空の検出器を接続するという単純な構造をしており^[34]、この原理自体は実用的な XPS を開発した K. Siegbahn が液体試料の測定をする際に採用していた^{[9][10]}。あくまで「準」大気圧であり実触媒の反応条件とは未だに乖離があるが、従来の超高真空下の測定では見られなかった表面構造が明らかになっている^[36]。一方で、高压条件により初めて観察された表面状態の帰属をするために第一原理計算によるシミュレーションが重要になったことや準大気圧条件による不純物の湧き出しの抑制など、高度化な解析や試料調整技術が求められるようになった。開発当初は単結晶基板をモデル触媒として用いることが多かったが、近年では反応ガス中の合金微粒子触媒の表面構造の深さ分析などより実触媒に近い研究も行われている^{[37][38]}。HAXPES は透過力が大きい硬 X 線を用いることで試料のバルクの情報が得られることや解析の容易な 1s 軌道の情報が得られることを特徴とする手法である。その場測定への応用例としては、硬 X 線 NAP-XPS による電気二重層の測定^[39]や動作中の固体高分子形燃料電池触媒の観察^[40]など固体-液体界面の観察が挙げられる。なお、固体高分子形燃料電池については表面敏感な軟 X 線の XPS によるその場観察も試みられている^[41]。

ここまで、紹介したように 21 世紀に入ってから X 線内殻分光法によるその場観察技術の進歩は著しい。しかし、軽元素分子のその場観察技術は未だ発展途上である。将来実触媒のその場観察を実現するためには、系中の全ての元素を精密に測定することは重要である。そこで、次節と次々節で軽元素分子の振る舞いが重要な系を紹介する。一つ目は固体高分子形燃料電池である。固体高分子形燃料電池の電解質 Nafion は導電性を担う重要な材料であるが、元素敏感な手法を用いて運転条件による化学状態の変化や劣化を観察した例はない。二つ目は銀触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応である。100 年近く工業的に用いられているにもかかわらず、反応機構には不明な点が多い。これまで活性種は銀表面吸着酸素原子などだと考えられてきたが、ごく近年共有結合性の分子が活性種であることが提案された。

1.4. 燃料電池中の固体高分子電解質 Nafion

1.4.1. 燃料電池の歴史^{[42][43][44]}

燃料電池は典型的には H_2 の燃焼に伴う電子移動をエネルギーとして取り出す装置と定義できる. 1839 年にイギリスの W. R. Grove によって以下の式に従って Fig. 1.4.1 のような装置で発電ができることが始めて実証された^[3].

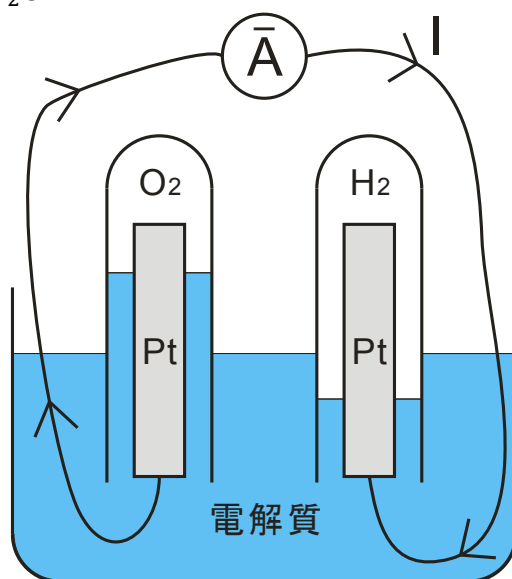
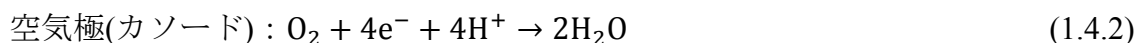


Fig. 1.4.1. 燃料電池の概形.

燃料電池の特徴として以下の 4 つがあげられる.

- ・ 低公害
- ・ 持続可能性
- ・ 静音性
- ・ 高発電効率

理想的には排出物が水だけであるため低公害である. 現在は化石燃料を用いて H_2 を製造しているため, 副生成物の CO_2 の発生により完全に低公害とは言えない. 水の光分解などで低公害に水素を生産する技術が実用化すれば, 持続可能な電源として普及が進むだろう. また, エンジンを動かしたりタービンを回したりせず直接エネルギーが得られるため, 騒音が少なく高発電効率である. 理論上の発電効率 80%に対して実用上の発電効率は 50%ほどまで落ちてしまうが, 火力発電の発電効率は 20~40%であるため充分優位性がある.

さて、燃料電池の原理は 19 世紀に発見されたが本格的な実用化は第 2 次世界大戦後を待つことになる。まず、1960 年代に NASA の宇宙船で用いられた。宇宙船の燃料も水素と酸素であるため推進用と発電用の燃料を共用にすることができ、発生した水も船員の生活用水として用いることができるため、非常に合理的である。このため、現在でも宇宙開発は燃料電池の研究を進める原動力の一つとなっている。日本では 70 年代から省エネに有効であるとされ研究が進められてきた。2000 年代に入るとエネファーム^[45](家庭用燃料電池コージェネレーションシステム)販売開始や燃料電池自動車の販売開始^[46]など、一般家庭での実用化を目指す動きが活発化している。

主な種類の燃料電池を Table 1.4.1 にまとめた。それぞれの用途について簡単に説明する。

固体高分子形燃料電池(PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell)の長所は固体高分子電解質、低温稼働など扱いやすい点である。短所としては高湿度でないと発電できないこと、白金触媒及びイオン交換樹脂が高価であること、燃料にわずかでも一酸化炭素が混入していると CO 被毒により白金触媒の性能が大きく落ちること、発電効率がやや低いため廃熱利用しないと火力や原子力に劣ることなど多数ある。基本的に一般家庭向けに販売されているのは PEFC であり、エネファームや燃料電池車はこの方式を用いている。また、水素の代わりにメタノールを用いた直接メタノール燃料電池(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)というものもある。この方式は携帯電話の電源として一時期検討されていた。

りん酸形燃料電池(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)は企業向け電源として販売されている。炭化水素燃料を改質して水素を取り出す形式が一般的で、静粛性及び廃熱が利用可能なことなどから工場や病院などの補助電源として主に用いられている。一方で、炭化水素燃料を直接燃やす一般的な発電機に比べて発電効率が低く初期費用も高いため、新規導入は進んでいない。

固体酸化物形燃料電池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)は最も高効率の燃料電池である。完全に固体であるため PEFC のように湿度が必要ないこと、高温のため白金触媒でなくても反応が進行するなどコスト削減が図れること、CO も燃料に使えるため CO 被毒する白金系と比べ燃料処理の手間が少ないことが長所として挙げられる。一方で、全て固体であるがゆえに触媒の製造が難しく、高温動作のため劣化が早いことなど材料研究を推し進める必要があり、あまり普及していない。

熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)の長所は SOFC と重なるところが大きい。空気極に二酸化炭素を供給する必要があるという点で差別化できる。たとえば火力発電の排ガスを MCFC 発電機に供給することで二酸化炭素を濃縮することができる。濃縮して液化することで二酸化炭素を容易

に隔離でき、地球温暖化に貢献できるとされている。

Table 1.4.1. 燃料電池の種類

		PEFC (固体高分子形)	PAFC (リン酸形)	SOFC (固体酸化物形)	MCFC (熔融炭酸塩形)
電解質		イオン交換膜	リン酸	安定化ジルコニア	炭酸リチウム 炭酸ナトリウム
移動イオン		H^+	H^+	O^{2-}	CO_3^{2-}
燃料		水素	水素	水素 一酸化炭素など	水素 一酸化炭素
燃料極	触媒	白金系	白金系	ニッケル	ニッケル
	反応	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$
空気極	触媒	白金系	白金系	ペロブスカイト型酸化物	酸化ニッケル
	反応	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
運転温度(°C)		70~100	170~200	700~1000	600~700
発電効率(%)		30~40	40~45	50~70	50~65

1.4.2. PEFC における Nafion の役割と劣化機構

ここでは数ある燃料電池の方式の中でも一般家庭向けに販売も開始されている PEFC に注目する．PEFC は Fig. 1.4.2 のような構造をしており，カーボン担持白金触媒と高分子電解質 Nafion で構成されている．Nafion は Fig. 1.4.3 のように疎水性のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)骨格に，親水性のスルホン酸基の側鎖を持った構造を持つ．白金触媒や Nafion を含んだ触媒一式を MEA (Membrane Electrode Assembly, 膜電極接合体)と呼び，Fig. 1.4.4 に示したような層構造を持つ．カーボン担持白金触媒と Nafion をアルコールで分散させたものを触媒インクと呼び，ガス拡散層(GDL)に塗布することで MEA を作成する．

以下の項で，Nafion の役割，劣化機構，燃料電池の *in situ* XAFS 測定について概説する．

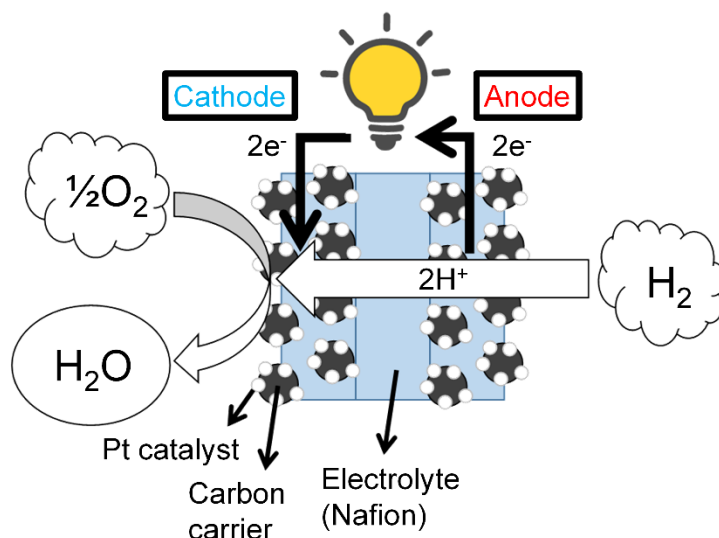


Fig. 1.4.2. PEFC の構造の模式図.

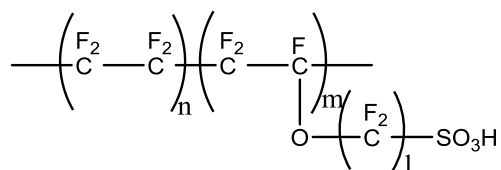


Fig. 1.4.3. Nafion の構造.

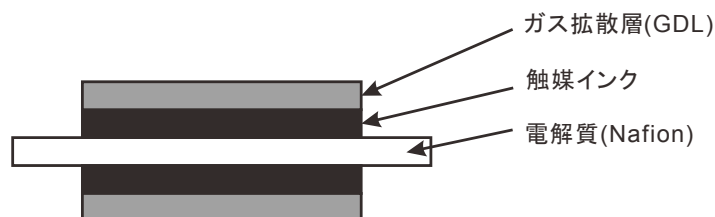


Fig. 1.4.4. MEA の構造.

1.4.2.1. Nafion と白金触媒の相互作用

効率のよいプロトン伝導には白金と Nafion が効率よく相互作用する必要がある。この相互作用にはいくつかの観点がある。まず、単純な白金表面への Nafion の吸着については電気化学や赤外分光などを用いて幅広く研究されている。Nafion のスルホン酸基と硫酸の白金に対する吸着メカニズムは類似しており^{[47][48]}、スルホン酸基を含んだ Nafion の側鎖は 0.5 V 程度で白金触媒に吸着し、白金の酸化電位(1.2 V 程度)以上では脱離することが分かっている^{[49]-[54]}。清浄な白金表面の方がよく Nafion が吸着するのは当然として^[55]、乾燥状態の方が吸着しやすいことも報告されている^[56]。

湿度と伝導性も燃料電池にとっては重要なテーマである^{[57]-[59]}。触媒を乾燥状態におくと伝導性はすぐに失われていくが、強酸であるスルホン酸基が非電離状態に戻るには時間がかかる^[60]。スルホン酸基はわずか 3 つの H₂O 分子が配位していれば電離するうえ^[61]、強力な水素結合によって H₂O 分子を保持し続ける^[62]。また、低湿度によりグロータス機構によるプロトン伝導^[63]ができなくなっても、スルホン酸基同士でプロトンのやり取りを行うことができる^[64]。

さらに、Nafion の高分子とカーボン担体を作る構造も活性や寿命に大きな影響を与える^{[65]-[68]}。触媒インクを乾燥させる際の条件だけでなく^[69]、溶媒の種類による分散の仕方も溶媒を飛ばした後の活性に影響することが分かっている^[70]。

一方で、こうした相互作用について XAFS や XPS など元素選択的な手法で観測した例は少ない。

1.4.2.2. 劣化機構

PEFC が他の電源に代わって普及するには長寿命化も必須であるため、劣化機構についても様々な研究が行われている^[71]。長期間の運転による触媒の劣化については 2 次元や 3 次元の顕微鏡や白金 L 端 EXAFS により、白金微粒子の脱離・溶出、カーボン担体の腐食などのメカニズムが明らかにされている^{[72]-[77]}。また、Nafion は比較的安定な物質であるが、O₂ 還元の副反応で生成した OH ラジカルによって高分子鎖が切断されることがよく知られている^{[78]-[82]}。OH ラジカルは白金触媒上で生成されるが、通説に反して白金触媒は OH ラジカルを分解する作用もあるという主張もある^[83]。また、過加湿条件では燃料ガスがクロスリークして直接水素が燃焼することで触媒が焼失するという事故も起きやすい。こうした劣化や分解は、分解の進行^[78]、乾燥^[80]、過加湿^[84]や高圧^[85]で促進される。劣化を防ぎ、発電効率を上げるために新たな触媒や電解質も研究されている^{[86]-[88]}。

また、 γ 線や^[89]、XPS 測定^[90]、EELS 測定^[91]などの放射線照射によっても Nafion が破壊されるため、XAFS 測定には注意が必要である。

1.4.2.3. PEFC の *in situ* 測定

In situ XAFS は電気化学系の研究が多いため前節と重なる部分もあるが、PEFC に絞って概説する。

白金触媒に対する合金効果、電位や燃料ガスによる効果については、白金 L 端 EXAFS を用いて様々な研究が報告されている^{[19][21]}。一方で、硫黄 K 端 XANES (S-K XANES)については空気中の SO₂ ガスによる触媒被毒の研究において、SO₂ と同時に Nafion のスルホン酸基のスペクトルが測定された例のみである^{[32][33]}。金属触媒の EXAFS のシミュレーションは多重散乱モデルの FEFF というソフトでのシミュレーションが盛んであるが^[92]、軽元素分子の場合は吸収端近傍の構造がより精密にシミュレーション可能な DFT による電子状態計算が行われる^{[93][94]}。アルキルスルホン酸の S-K XANES のシミュレーションは各ピークの帰属にとどまっているが^[93]、テフロン骨格の C-K ELNES については螺旋構造の巻き方の情報が ELNES から得られることが報告されている^[94]。電子線エネルギー損失吸収端近傍微細構造(ELNES, Energy Loss Near Edge Spectroscopy)は、XANES と似た測定法であるが電子線で励起する点と軽元素の感度がよく空間分解能が高いことが特徴である。一方で、現実的には炭素や酸素といった系中に多量に存在する元素の XAFS から必要な情報を切り出すことは極めて難しいと考えられる。

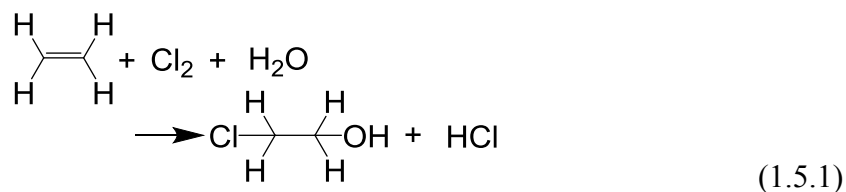
金属の EXAFS 測定では透過力の大きい X 線を用いるためモデル PEFC セルを用いた研究が盛んであるが、軽元素の場合水や大気圧の気体によって軟 X 線は容易に減衰してしまうためセルを用いた実験はあまり行われていない。硫黄は軽元素の中では原子番号が大きいので比較的 S/N の良い XAFS 測定を行うことができる。また、燃料電池中の Nafion の振る舞いについては赤外分光法や電気化学の手法による成果がリファレンスになる一方で、これらの手法では分解生成物の検出は難しいため未知の部分も多い。従って、S-K XANES による Nafion のその場観察は、軟 X 線 XAFS による燃料電池のその場観察技術開発の端緒として極めて重要である。

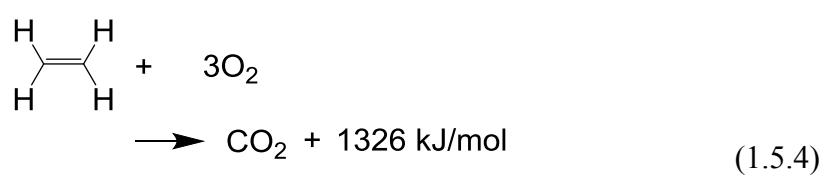
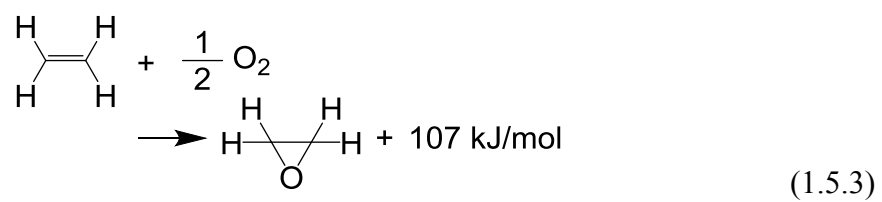
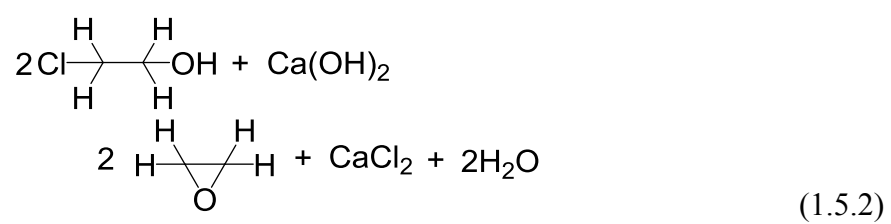
1.5. 銀触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応

1.5.1. 工業利用と触媒開発

かつてエチレンは産業の米と言われ日本国内にも石油からエチレンを精製する工場が多数存在する一大産業であった^{[95][96]}。しかし、近年少子化による需要減や、米国のシェールガスを用いた製造工場の新設、中国の石炭を用いた製造工場の新設、中東の現地生産増による価格低下により日本の競争力が急激に低下し、世界の需要増に反して日本国内のエチレン工場は閉鎖を余儀なくされている。日本企業の対応策としては安価な原油を入手してエチレンの製造コストを下げるか、付加価値の高いエチレン誘導体を生産することでグローバル展開していく必要がある。そうした中で、国内のエチレンの 10%ほどはエチレンオキシド(C₂H₄O:EO)に変換されている。EO は不凍液や界面活性剤、ポリエステル繊維などの化学製品の間接材料として需要が見込まれ、工場の新設も行われている^[97]。

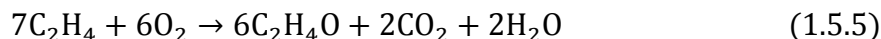
EO は 1859 年に C. A. Wurtz によってクロロヒドリン法を用いて初めて合成された(1.5.1)(1.5.2)^[98]。しかし、この方法では CaCl₂ が廃棄物として発生してしまうため、工業的には成功しなかった。その後 1930 年代に T. E. Lefort によって銀微粒子触媒を用いた EO の直接合成法が開発されて以来 100 年近い実用の歴史がある(1.5.3)^[99]。触媒の改良により副反応(1.5.4)を抑えることで現在の工業用触媒の選択率は 90%を越えているが、反応率や寿命には未だ課題がある^[100]。また、長年の研究にも関わらず、活性酸素種の詳細な化学状態にも定説がない。選択率の 1%の改善が数千万~数億\$の利益をもたらすといわれており^{[101][102]}、活発に研究が行われている。また、プロピレンから合成されるプロピレンオキシドはポリウレタンや化粧品、食品添加物、医薬品の原料となるが、未だ適した触媒が開発されておらずクロロヒドリン法のような副生成物の多い方法で生産されている。エチレンのエポキシ化反応のメカニズムの解明はこうした他の系の研究にも大いに影響を与える重要なテーマである。





1.5.2. 活性酸素種の研究

本項で銀触媒を用いたエチレンのエポキシ化の反応機構の研究の歴史について簡単に解説する．まず，1974 年に P. A. Kilty らによって O_2 分子を活性種とした以下のような反応式が提唱された^[103]．



この式によれば選択率は 6/7(87.5%)が上限になるが，触媒に添加物を加えるところの数値を越えることがわかり早々に廃れてしまった．添加物としては塩素やセシウムが知られており，酸素の脱離を促すことでエチレンが完全燃焼する前に EO の段階で脱離させる効果があると言われている^{[104]-[107]}．一方，近年でも計算と実験によって分子状酸素(スーパーオキシド)を活性種とした論文が日本のグループによって報告されている^{[108][109]}．

シミュレーションの分野では M. A. Barteau らが提案したオキサメタラサイクル(oxametallacycle, OMC)モデルが広く受け入れられている(Fig. 1.5.1)^[110]．酸素とエチレンと金属が環状構造を作ることが特徴で R. A. van Santen らが体系的にまとめている^[111]．変形として酸素の供給源が分子の一部だったり酸化物である場合もある．一方で，同位体水素を含む *trans*- $C_2H_2D_2$ を用いた反応実験では完全にラセミ化した EO が得られることから^[112]，反応中にエチレンの軸の回転が起きない典型的な OMC モデルに対して批判もある^[113]．

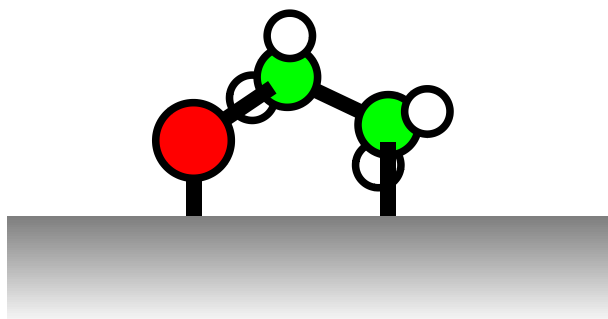


Fig. 1.5.1. OMC モデル．

R. M. Lambert らは反応実験の解析から求電子的な酸素が活性種であることを提案した^[114]．V. I. Bukhtiyarov らはこのモデルを発展させ，反応中の銀表面に存在して反応に関する酸素種を 2 種にまとめた^[115]．ひとつは求核酸素(O_{nucl} , O 1s binding energy (BE) = 528.3 eV)で，もうひとつが求電子酸素(O_{elec} , O 1s BE = 530.2 eV)である．求核酸素は Ag(111)上に $p(4 \times 4)$ 構造(Fig. 1.5.2)，Ag(110)上に $p(N \times 1)$ 構造を作り，エチレンの全酸化に活性であると知られている^{[116][117]}．質量分析と NAP-XPS により銀粉末や銀ホイル上の求電子酸素は活性と相関があることが分かっている^{[105][118]}．しかし，求電子酸素には吸着酸素原子^[119]，表面下の酸

素原子^{[120][121]}, オゾン^[122]など複数の説が存在し, 未だに化学状態に定説はない. 近年, Jones らによる DFT 計算を用いた研究により, 銀表面の酸素原子のみで構成された構造(吸着原子や表面酸化物, 表面下酸素など)は BE = 530 eV を取りえないことが報告された^[123]. 即ち, 逆に言えば求電子酸素は共有結合的な酸素種だと示唆される. そして, 彼らは 2018 年に不純物硫黄由来の SO₄こそが求電子酸素の正体であるという論文を発表した^[124]. 未再構成の平らな銀上に吸着した SO₄ の酸素のひとつがエチレンに供給されるというモデルである.

この説に従うとこれまでの触媒開発の歴史が硫黄不純物の銀表面への固定化の歴史だったということになる. しかし, 硫黄不純物は SO₂ などの形でいずれ表面から失われると考えられるため, 唯一の活性種とは考えにくい. Jones らは「表面滞在時間が短いため XPS で観測できない吸着酸素原子(527.9 eV)」と「求電子酸素(530.2 eV)」が共存してそれぞれ活性を持っていると述べているが^[125], やや無責任な説と言わざるを得ないだろう. 硫黄不純物が存在しない場合に BE = 530 eV の酸素種は生成しないのか, 存在した場合に活性を持つのか, あるいは BE = 530 eV が活性種であるというモデル自体の是非など未知の要素は非常に多い.

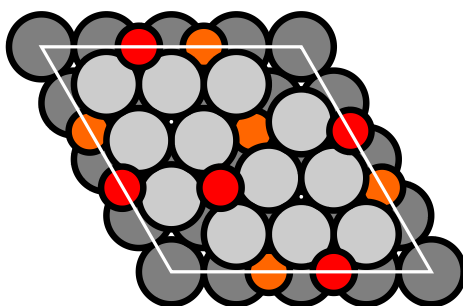


Fig. 1.5.2. Ag(111)上の $p(4 \times 4)$ 構造酸化物. 灰色玉: Ag 原子, 赤・橙玉: O 原子.

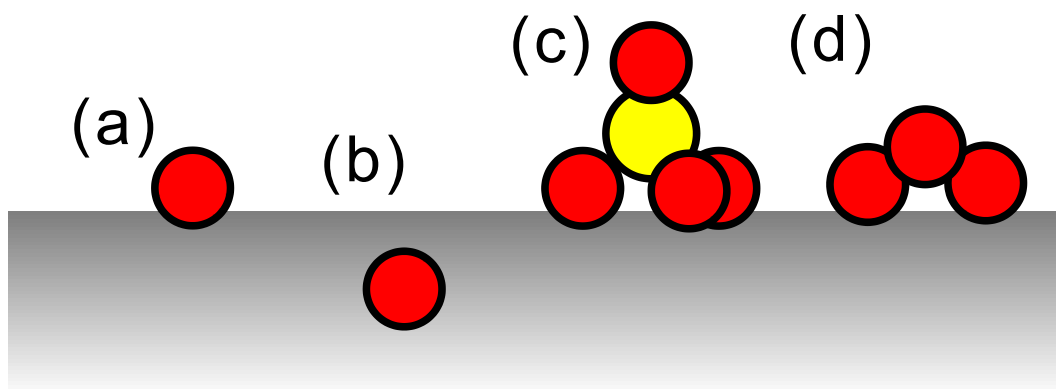


Fig. 1.5.3. 求電子酸素のモデル. (a) 吸着原子, (b) 表面下原子, (c) SO₄, (d) オゾン.

1.6. 本研究の目的

20 世紀初頭から現在に至るまで、表面科学、触媒科学、X 線内殻分光や放射光化学などの分野は相互作用しながら成長してきた。21 世紀以後、動作中の触媒表面を元素選択的に化学状態敏感に測定する様々な手法が実用化された。一方で、課題も残されている。反応中の金属触媒の化学状態については様々な知見が得られている一方で、反応物質や電解質などの軽元素分子の振る舞いについては不明な点が多い。

そこで、本研究では *in situ* 軟 X 線 XAFS システムを構築し、反応系中の軽元素分子の振る舞いを観察することを目的とする。対象とする系は固体高分子形燃料電池と銀触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応とする。これらの系の *in situ* XAFS 測定を通じて、開発した測定システムの到達点及び課題を考察する。

[参考文献 1]

- [1] (a) Döbereiner, J. W. *J. Chem. Phys. (Schweiger)* **1823**, 38, 321-326. (b) Döbereiner, J. W. *Ann. Phys. [Gilbert's Annalen]* **1823**, 74, 269-273. (c) Döbereiner, J. W. *Ann. Chim. Phys.* **1823**, 24, 91-96.
- [2] Berzelius, J. J. *Årsberättelsen om framsteg i fysik och kemi*; Royal Swedish Academy of Sciences: Stockholm, 1835; 245.
- [3] (a) Grove, W. R. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, **1839**, 14, 127-130. (b) Grove, W. R. *Philos. Mag. Ser.*, 3, **1842**, 21, 417-420.
- [4] Takayanagi, K.; Tanishiro, Y.; Takahashi, S.; Takahashi, M. *Surf. Sci.* **1985**, 164, 367-392.
- [5] Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning tunneling microscope. U.S. Patent 4,343,993, Aug 10, 1982.
- [6] Ertl, G.; Norton, P. R.; Rüstig, J. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 177-180.
- [7] Röntgen, W. C. *Ann. Phys.* **1898**, 64, 1, 12, 18.
- [8] (a) Kronig, R. de L. *Z. Phys.* **1931**, 70, 317-323. (b) Kronig, R. de L. *Z. Phys.* **1932**, 75, 468-475.
- [9] Siegbahn, K.; Nordling, C.; Fahlman, A.; Nordberg, R.; Hamrin, K.; Hedman, J.; Johansson, G.; Bergmark, T.; Karlsson, S.-E.; Lindgren, I.; Lindberg, B. J. *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*; Nova Acta Regiae Soc. Sci.: Upsaliensis, 1967.
- [10] Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Hedén, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y. *ESCA Applied to Free Molecules*; North-Holland Publ. Co: Amsterdam, 1969.
- [11] Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204-1207.
- [12] Bblewett, J. P. *J. Synch. Rad.* **1998**, 5, 135.
- [13] Tombolian, D. H.; Hartman, P. L. *Phys. Rev.* **1956**, 102, 1423-1447.
- [14] Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 16(2), 405-408.
- [15] Sato, K.; Tomonaga, H.; Yamamoto, T.; Matsumura, S.; Zulkifli, N. D. B.; Ishimoto, T.; Koyama, M.; Kusada, K.; Kobayashi, H.; Kitagawa, H.; Nagaoka, K. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 28265.
- [16] Frahm, R. *Nucl. Instrum. Methods A* **1988**, 270, 578-581.
- [17] Yoshida, M.; Mitsutomi, Y.; Mineo, T.; Nagasaka, M.; Yuzawa, H.; Kosugi, N.; Kondoh, H. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 19279-19286.
- [18] Kubota, T.; Hosomi, N.; Bando, K. K.; Matsui, T.; Okamoto, Y. *Phys. Chem. Chem.*

Phys. **2003**, *5*, 4510-4515.

- [19] Tada, M.; Murata, S.; Asakoka, T.; Hiroshima, K.; Okumura, K.; Tanida, H.; Uruga, T.; Nakanishi, H.; Matsumoto, S.; Inada, Y.; Nomura, M.; Iwasawa, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4310-4315.
- [20] Ishiguro, N.; Kityakarn, S.; Sekizawa, O.; Uruga, T.; Sasabe, T.; Nagasawa, K.; Yokoyama, T.; Tada, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15874-15883.
- [21] Sekizawa, O.; Uruga, T.; Higashi, K.; Kaneko, T.; Yoshida, Y.; Sakata, T.; Iwasawa, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3631-3636.
- [22] Matsui, H.; Maejima, N.; Ishiguro, N.; Tan, Y.; Uruga, T.; Sekizawa, O.; Sakata, T.; Tada, M. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 1-14.
- [23] Matsushita, T.; Phizackerley, R. P. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1981**, *20*, 2223-2228.
- [24] Mahara, Y.; Murata, K.; Ueda, K.; Ohyama, J.; Kato, K.; Satsuma, A. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3384-3387.
- [25] Saes, M.; van Mourik, F.; Gawelda, W.; Kaiser, M.; Chergui, M.; Bressler, C.; Grolimund, D.; Abela, R.; Glover, T. E.; Heimann, P. A.; Schoenlein, R. W.; Johnson, S. L.; Lindenberg, A. M.; Falcone, R. W. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 24-30.
- [26] Nozawa, S.; Sato, T.; Chollet, M.; Ichiyanagi, K.; Tomita, A.; Fujii, H.; Adachi, S.-i.; Koshihara, S.-y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 61-63.
- [27] de Smit, E.; Swart, I.; Creemer, J. F.; Hovelting, G. H.; Gilles, M. K.; Tylliszczak, T.; Kooyman, P. J.; Zandbergen, H. W.; Morin, C.; Weckhuysen, B. M.; de Groot, F. M. F. *Nature* **2008**, *456*, 222-225.
- [28] Nagasaka, M.; Yuzawa, H.; Horigome, T.; Hitchcock, A. P.; Kosugi, N. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16343-16348.
- [29] Tamenori, Y. *J. Synchrotron Rad.* **2013**, *20*, 419-425.
- [30] Kolmakov, A.; Dikin, D. A.; Cote, L. J.; Huang, J.; Abyaneh, M. K.; Amati, M.; Gregoratti, L.; Günther, S.; Kiskinova, M. *Nature Nanotechnology* **2011**, *6*, 651-657.
- [31] Yoshida, M.; Onishi, S.; Mitsutomi, Y.; Yamamoto, F.; Nagasaka, M.; Yuzawa, H.; Kosugi, N.; Kondoh, H. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 255-260.
- [32] Baturina, O. A.; Gould, B. D.; Korovina, A.; Garsany, Y.; Stroman, R.; Northrup, P. A. *Langmuir* **2011**, *27*, 14930-14939.
- [33] Baturina, O. A.; Gould, B. D.; Northrup, P. A.; Swider-Lyons, K. E. *Catal. Today* **2013**, *205*, 106-110.
- [34] Ogletree, D. F.; Bluhm, H.; Lebedev, G.; Fadley, C. S.; Hussain, Z.; Salmeron, M.

- Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3872-3877.
- [35] Öström, H.; Öberg, H.; Xin, H.; LaRue, J.; Beye, M.; Dell'Angela, M.; Gladh, J.; Ng, M. L.; Sellberg, J. A.; Kaya, S.; Mercurio, G.; Nordlund, D.; Hantschmann, M.; Hieke, F.; Kühn, D.; Schlotter, W. F.; Dakovski, G. L.; Turner, J. J.; Minitti, M. P.; Mitra, A.; Moeller, S. P.; Föhlisch, A.; Wolf, M.; Wurth, W.; Persson, M.; Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Ogasawara, H.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Science*, **2015**, *347*, 978-982.
- [36] Toyoshima, R.; Yoshida, M.; Monya, Y.; Suzuki, K.; Mun, B. S.; Amemiya, K.; Mase, K.; Kondoh, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3182-3187.
- [37] Tao, F.; Grass, M. E.; Zhang, Y.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Liu, Z.; Chung, J. Y.; Mun, B. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. *Science* **2008**, *322*, 932-934.
- [38] Divins, N. J.; Angurell I.; Escudero, C.; Pérez-Dieste, V.; Llorca, J. *Science* **2014**, *346*, 620-623.
- [39] Axnanda, S.; Crumlin, E. J.; Mao, B.; Rani, S.; Chang, R.; Karlsson, P. G.; Edwards, M. O. M.; Lundqvist, M.; Moberg, R.; Ross, P.; Hussain, Z.; Liu, Z. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9788.
- [40] Takagi, Y.; Uruga, T.; Tada, M.; Iwasawa, Y.; Yokoyama, T. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 719-727.
- [41] Streibel, V.; Hävecker, M.; Yi, Y.; Vélez, J. J. V.; Skorupska, K.; Stotz, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Arrigo, R. *Top. Catal.* **2018**, *61*, 2064-2084.
- [42] 図解 燃料電池のすべて; Homma, T., Eds.; Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd.: Tokyo, 2005.
- [43] Tanabe, S. 燃料電池の基礎マスター; Denkishoin co., ltd.: Tokyo, 2009.
- [44] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology きちんとわかる 燃料電池; hakujitsusha: Tokyo, 2011.
- [45] TOKYO GAS Co., Ltd., 東京ガス : エネファームスペシャルサイト, http://home.tokyo-gas.co.jp/enefarm_special/, (accessed December 20, 2018).
- [46] Toyota Motor Corporation, トヨタ MIRAI | トヨタ自動車 WEB サイト, <http://toyota.jp/mirai/>, (accessed December 20, 2018).
- [47] Kendrick, I.; Kumari, D.; Yakaboski, A.; Dimakis, N.; Smotkin E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17611-17616.
- [48] Stamenkovic, V.; Chou, K. C.; Somorjai, G. A.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 678-680.
- [49] Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8414-8422.
- [50] Ahmed, M.; Morgan, D.; Attard, G. A.; Wright, E.; Thompsett, D.; Sharman, J. J.

- Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17020-17027.
- [51] Hanawa, H.; Kunimatsu, K.; Watanabe, M.; Uchida, H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21401-21406.
- [52] Masuda, T.; Fukumitsu, H.; Kondo, T.; Naohara, H.; Tamura, K.; Sakata, O.; Uosaki, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12168-12171.
- [53] Masuda, T.; Ikeda, K.; Uosaki, K. *Langmuir* **2013**, *29*, 2420-2426.
- [54] Masuda, T.; Sonsudin, F.; Singh, P. R.; Naohara, H.; Uosaki, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15704-15709.
- [55] Sonsudin, F.; Masuda, T.; Ikeda, K.; Naohara, H.; Uosaki, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 286-287.
- [56] Kodama, K.; Jinnouchi, R.; Suzuki, T.; Murata, H.; Hatanaka, T.; Morimoto, Y. *Electrochem. Commun.* **2013**, *36*, 26-28.
- [57] Laporta, M.; Pegoraro, M.; Zanderighi, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4619-4628.
- [58] Wakai, C.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7581-7587.
- [59] Cui, Y.; Harada, Y.; Hatanaka, T.; Nakamura, N.; Ando, M.; Yoshida, T.; Ikenaga, E.; Ishii, K.; Matsumura, D.; Li, R.; Oshima, M. *ECS Trans.* **2016**, *72* (8), 131-136.
- [60] Kunimatsu, K.; Bae, B.; Miyatake, K.; Uchida, H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4315-4321.
- [61] Yan, L.; Balbuena, P. B.; Seminario, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4574-4581.
- [62] Shimoaka, T.; Wakai, C.; Sakabe, T.; Yamazaki, S.; Hasegawa, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8843-8849.
- [63] de Grotthuss, C. J. T. *Ann. Chim.* **1806**, *58*, 54-73.
- [64] Tung, S.; Hwang, B. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3532-3538.
- [65] Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2825-2833.
- [66] Chlistunoff, J.; Pivovar, B. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (8), F890-F900.
- [67] Andersen, S. M. *Appl. Catal. B* **2016**, *181*, 146-155.
- [68] Yang, F.; Xin, L.; Uzunoglu, A.; Qiu, Y.; Stanciu, L.; Ilavsky, J.; Li, W.; Xie, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6530-6538.
- [69] Andersen, S. M.; Dhiman, R.; Larsen, M. J.; Skou, E. *Appl. Catal. B* **2015**, *172-173*, 82-90.
- [70] Kim, T.; Yi, J.; Jung, C.; Jeong, E.; Yi, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 478-485.
- [71] Borup, R.; Meyers, J.; Pivovar, B.; Kim, Y. S.; Mukundan, R.; Garland, N.; Myers, D.; Wilson, M.; Garzon, F.; Wood, D.; Zelenay, P.; More, K.; Stroh, K.;

- Zawodzinski, T.; Boncella, J.; McGrath, J. E.; Inaba, M.; Miyatake, K.; Hori, M.; Ota, K.; Ogumi, Z.; Miyata, S.; Nishikata, A.; Siroma, Z.; Uchimoto, Y.; Yasuda, K.; Kimijima, K.; Iwashita, N. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904-3951.
- [72] Hirai, T.; Kinumoto, T.; Katakura, K.; Iriyama, Y.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. *ECS Trans.* **2007**, *11(1)*, 809-818.
- [73] Yoshida, H.; Kinumoto, T.; Iriyama, Y.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. *ECS Trans.* **2007**, *11(1)*, 1321-1329.
- [74] Yu, Y.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Wang, D.; Rus, E. D.; Mundy, J. A.; Muller, D. A.; Abruña, H. D. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4417-4423.
- [75] Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Topalov, A. A.; Kostka, A.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 832-843.
- [76] Baturina, O. A.; Epshteyn, A.; Northrup, P.; Swider-Lyons, K. E. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161(4)*, F365-F372.
- [77] Gilbert, J. A.; Kropf, A. J.; Kariuki, N. N.; DeCrane, S.; Wang, X.; Rasouli, S.; Yu, K.; Ferreira, P. J.; Morgan, D.; Myers, D. J. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162 (14)*, F1487-F1497.
- [78] Ono, K.; Yasuda, Y.; Sekizawa, K.; Takeuchi, N.; Yoshida, T.; Sudoh, M. *Electrochim. Acta* **2013**, *97*, 58-65.
- [79] Kinumoto, T.; Inaba, M.; Nakayama, Y.; Ogata, K.; Umebayashi, R.; Tasaka, A.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1222-1228.
- [80] Inaba, M.; Kinumoto, T.; Kiriake, M.; Umebayashi, R.; Tasaka, A.; Ogumi, Z. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5746-5753.
- [81] Ghassemzadeh, L.; Kreuer, K.-D.; Maier, J.; Müller, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14635-14645.
- [82] Kurniawan, D.; Arai, H.; Morita, S.; Kitagawa, K. *Microchem. J.* **2013**, *106*, 384-388.
- [83] Bodner, M.; Cermenek, B.; Rami, M.; Hacker, V. *Membranes* **2015**, *5*, 888-902.
- [84] Sanchez, D. G.; Ruiu, T.; Biswas, I.; Schulze, M.; Helmly, S.; Friedrich, K. A. *J. Power Sources* **2017**, *352*, 42-55.
- [85] Kusoglu, A.; Calabrese, M.; Weber, A. Z. *ECS Electrochem. Lett.* **2014**, *3 (5)*, F33-F36.
- [86] Kodama, K.; Shinohara, A.; Hasegawa, N.; Shinozaki, K.; Jinnouchi, R.; Suzuki, T.; Hatanaka, T.; Morimoto, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F649-F652.
- [87] Tymoczko, J.; Calle-Vallejo, F.; Colic, V.; Koper, M. T. M.; Schuhmann, W.; Bandarenka, A. S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3772-3778.
- [88] Kourasi, M.; Wills, R. G. A.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. *Electrochim. Acta* **2014**, *127*,

454-466.

- [89] (a) Iwai, Y.; Yamanishi, T.; Nishi, M.; Yagi, T.; Tamada, M. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2005**, *42*, 636-642. (b) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M.; Yamanishi, T. *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 249-255. (c) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M.; Isobe, K.; Yamanishi, T. *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, *79*, 46-51. (d) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M. *J. Membr. Sci.* **2011**, *369*, 397-403. € Iwai, Y.; Sato, K.; Yamanishi, T. *Fusion Eng. Des.* **2014**, *89*, 1534-1538.
- [90] Schulze, M.; Lorenz, M.; Wagner, N.; Gültow, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *365*, 106-113.
- [91] He, Q.; Chen, J.; Keffer, D. J.; Joy, D. C. *Scanning* **2014**, *36*, 338-346.
- [92] Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Prange, M. P.; Sorini, A. P.; Takimoto, Y.; Vila, F. D. *Comptes Rendus Physique* **2009**, *10*, 548-559.
- [93] Risberg, E. D.; Eriksson, L.; Mink, J.; Pettersson, L. G. M.; Skripkin, M. Yu.; Sandströlm, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8332-8348.
- [94] (a) Wang, C.; Duscher, G.; Paddison, S. J. *Microscopy* **2014**, *63*(1), 73-83. (b) Wang, C.; Paddison, S. J.; Duscher, G. *Microsc. Microanal.* **2015**, *21*(Suppl 3), 1653-1654. (c) Wang, C.; Duscher, G.; Paddison, S. J. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2368-2373.
- [95] Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan, 日本の「稼ぐ力」創出研究会 (第10回) (平成27年4月21日), http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/sansei/kaseguchikara/010_haifu.html, (accessed December 20, 2018).
- [96] Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan, 世界の石油化学製品の今後の需給動向 (2018年10月), http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/chemistry/sekkajyukyudoukou201810.html, (accessed December 20, 2018).
- [97] NIPPON SHOKUBAI, Ethylene Oxide Business, <http://www.shokubai.co.jp/en/products/eo/>, (accessed December 20, 2018).
- [98] Wurtz, C. A. *Comptes rendus* **1859**, *48*, 101-105.
- [99] Lefort, T. E. Société Française de Catalyse Generalisée. French Patent 729, 952, 1931 and 739, 562, 1931.
- [100] SHELL, Ethylene oxide/ethylene glycol (EO/EG) processes, <https://www.shell.com/business-customers/global-solutions/petrochemicals-technologies-licensing/ethylene-oxide-ethylene-glycol-processes.html>, (accessed December 20, 2018).
- [101] Waugh, K. C.; Hague, M. *Catal. Today* **2010**, *157*, 44-48.
- [102] Salmi, T.; Roche, M.; Carucci, J. H.; Eränen, K.; Murzin, D. *Curr. Opin. Chem. Eng.*

2012, *1*, 321-327.

- [103] Kilty, P. A.; Sachtler, W. M. H. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1974**, *10*, 1-16.
- [104] Huang, H. Y.; Padin, J.; Yang, R. T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3206-3212.
- [105] Rocha, T. C. R.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *J. Catal.* **2014**, *312*, 12-16.
- [106] Podgornov, E. A.; Prosvirin, I. P.; Bukhtiyarov, V. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 337-343.
- [107] Ren, D.; Xu, H.; Li, J.; Li, J.; Cheng, D. *Mol. Catal.* **2017**, *441*, 92-99.
- [108] Nakatsuji, H.; Nakai, H.; Ikeda, K.; Yamamoto, Y. *Surf. Sci.* **1997**, *384*, 315-333.
- [109] (a) Ayame, A.; Eimaeda, S.; Feng, L.; Hayasaka, H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *304*, 93-108. (b) Yokozaki, K.; Ono, H.; Ayame, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *335*, 121-136.
- [110] Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 310-317.
- [111] (a) Ozbek, M. O.; Onal, I.; van Santen, R. A. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 710-717. (b) Özbek, M. O.; van Santen, R. A. *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 131-141.
- [112] Cant, N. W.; Hall W. K. *J. Catal.* **1978**, *52*, 81-94.
- [113] Ozbek, M. O.; Onal, I.; Van Santen, R. A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 404202.
- [114] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **1985**, *92*, 364-375.
- [115] (a) Bukhtiyarov, V. I.; Boronin, A. I.; Prosvirin, I. P.; Savchenko, V. I. *J. Catal.* **1994**, *150*, 262-267. (b) Bukhtiyarov, V. I.; Boronin, A. I.; Prosvirin, I. P.; Savchenko, V. I. *J. Catal.* **1994**, *150*, 268-273.
- [116] Martin, N. M.; Klacar, S.; Grönbeck, H.; Knudsen, J.; Schnadt, J.; Blomberg, S.; Gustafson, J.; Lundgren E. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15324-15331.
- [117] Jones, T. E.; Wyrwich, R.; Böcklein, S.; Rocha, T. C. R.; Carbonio, E. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28630-28638.
- [118] Bukhtiyarov, V. I.; Nizovskii, A. I.; Bluhm, H.; Hävecker, M.; Kleimenov, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *J. Catal.* **2006**, *238*, 260-269.
- [119] Kaichev, V. V.; Bukhtiyarov, V. I.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Mayer, R. W.; Schlögl, R. *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 432-440.
- [120] Greeley, J.; Mavrikakis, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7992-7999.
- [121] Böcklein, S.; Günther, S.; Wintterlin J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5518-5521.
- [122] Kenge, N.; Pitale, S.; Joshi, K. *Surf. Sci.* **2019**, *679*, 188-195.
- [123] (a) Jones, T. E.; Rocha, T.C.R.; Knop-Gericke, A.; Stampfl, C.; Schlögl, R.; Piccinin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9288-9312. (b) Jones, T. E.; Rocha, T. C. R.;

Knop-Gericke, A.; Stampfl, C.; Schlögl, R.; Piccinin, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5846-5850.

- [124] Jones, T. E.; Wyrwich, R.; Böcklein, S.; Carbonio, E. A.; Greiner, M. T.; Klyushin, A. Y.; Moritz, W.; Locatelli, A.; Menteş, T. O.; Niño, M. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3844-3852.
- [125] Carbonio, E. A.; Rocha, T. C. R.; Klyushin, A. Y.; Piš, I.; Magnano, E.; Nappini, S.; Piccinin, S.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Jones, T. E. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 990-998.

第2章 実験手法の原理

2.1. 吸収端近傍 X 線吸収微細構造(Near Edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)^[1]

2.1.1. 原理と特徴

ある試料にエネルギーを掃引しながら X 線を照射して吸光度を調べていくと、Fig. 2.1.1 のようにあるエネルギーで吸光度が急激に増大する。この吸収エネルギーは特定元素の内殻準位から空軌道または連続帯への遷移エネルギーに対応している。詳細の説明は 2.1.2 項で行うが、K 殻からの XAFS の励起過程を Fig. 2.1.2 に示した。吸収端近傍の構造を XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, X 線吸収端近傍構造)、特に有機物の場合は NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) と呼び、X 線吸収原子の電子状態や非占有分子軌道や配位対称性の情報が得られる。より長周期のスペクトル構造を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼び、吸収原子と周辺原子との結合距離や周辺原子の種類や数などの構造に直結する情報が得られる。XANES と EXAFS を合わせて XAFS (X-ray absorption fine structure, X 線吸収微細構造) と呼ぶ。また、吸収前をプリエッジ、スペクトルが急激に立ち上がる部分をエッジ、メインピークをホワイトライン、立ち上がり後をポストエッジと呼ぶ。一般的にはプリエッジとポストエッジが平坦になるようなバックグラウンドを引き、ポストエッジが 1 になるように規格化する。

XANES は主に空軌道への遷移確率を反映した構造であるため、価数や局所構造に敏感である。一般に高酸化数ほどエッジが高エネルギーにシフトする傾向がある。しかし、元素によってシフト幅が異なるだけでなく、局所構造が大きく変われば同一酸化数でもエッジの位置が変わるため未知試料の価数推定には注意が必要である。逆に局所構造が似ていれば異なった元素であっても似た XANES を与えるため、標準試料との比較で未知試料の簡易的な構造予測が可能である。また、XPS からは束縛エネルギーしか得られないため有機物の炭素種の区別は難しいが、NEXAFS であれば分子の構造がスペクトルに反映されるため区別が可能である。

本研究では EXAFS 解析は行わないため詳しくは述べないが、EXAFS は光電子の周辺原子による散乱を反映した構造であり、上述のように周辺原子に対する幾何情報が得られる。X 線吸収原子の周囲が秩序だった構造をしていれば、生体分子など非晶質の物質にも適用できる。

このように XAFS は強力な手法である一方で測定には高輝度の連続光が必要

であるため、基本的には放射光施設で実験する必要がある。

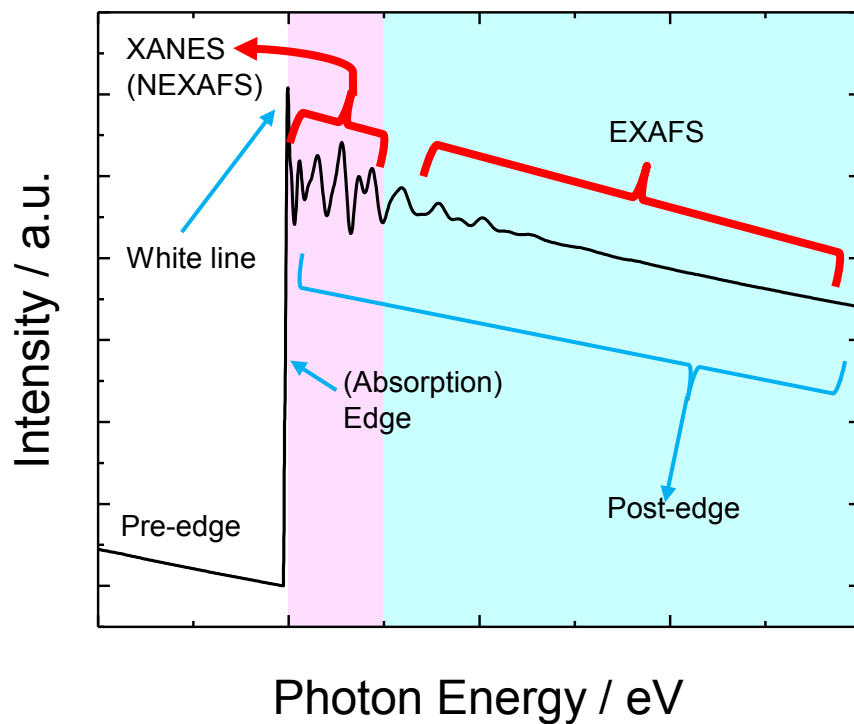


Fig. 2.1.1. X 線吸収スペクトルの例.

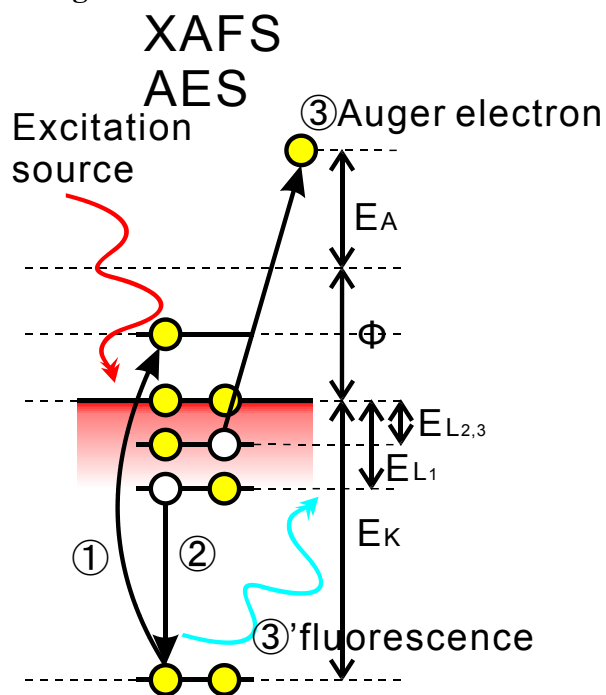


Fig. 2.1.2. XAFS および AES の遷移過程.

2.1.2. 測定

XAFS の測定には複数の方法がある．薄膜試料の場合や硬 X 線 XAFS の場合は定義に従って透過 X 線を測定して吸光度を求めることができる．X 線も Lambert-Beer の法則に従い，試料透過後の X 線の強度 I ，入射光の強度 I_0 ，吸収係数 μ ，試料の厚さ X の間には(2.1.1)式が成り立つ．

$$I = I_0 \exp(-\mu X) \quad (2.1.1)$$

透過法の測定時の注意事項は赤外分光等と概ね変わらないが，試料の厚さには注意が必要である．試料の厚さが適切でないと良い S/N のスペクトルが得られないことは勿論，厚み効果によるスペクトルの歪みも起こりうる．放射光は回折格子による分光をしているため，目的のエネルギーの整数倍の X 線も照射しうる．高次光除去機構がない場合，試料が厚いほど透過力の大きい高次光の影響が強くなり，得られたスペクトルが歪むため注意が必要である．

一方で，厚みのある試料や基板上の試料に対して透過法による不可能である．ここで，Fig. 2.1.2 を再度見る．①励起源により内殻電子が励起し，②励起による空孔を高準位の電子が埋める，というプロセスの次に③オージェ電子の放出または③'蛍光 X 線の放出が起きる．図の場合，オージェ電子のエネルギー E_A ，K 殻，L 殻の電子の束縛エネルギー E_K ， E_{Ln} ，試料の仕事関数 Φ の間には(2.1.2)式の関係がある．

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \Phi \quad (2.1.2)$$

オージェ電子のエネルギーは励起源のエネルギーに依らないという特徴がある．励起源(主に電子)のエネルギーを固定して運動エネルギーを掃引しながらオージェ電子の数を測定する手法をオージェ電子分光(Auger electron spectroscopy, AES)と呼び，最表面の化学種の分析に用いられる．XAFS 測定においては入射 X 線のエネルギーを掃引しながら，オージェ電子または蛍光の強度を測定することでスペクトルを得ることができる．K 殻の吸収の場合，Zn より軽元素はオージェ電子が，重元素は蛍光の放出が優勢であることには注意が必要である．

電子収量法は脱出深度が浅いため表面敏感であることが特徴である．主に全電子収量と部分電子収量に分かれる．全電子収量は試料とアース間に電流計を設置するだけで測定できるが，二次電子の信号が強くなり S/B が小さくなってしまう．部分電子収量には複数種あるが本論文ではオージェ電子収量法を行った．オージェスペクトルは数十 eV の範囲に構造を持つため，ある程度のエネルギー範囲を積算することで信号強度と S/B を同時に満たすことが出来る．

逆に蛍光法は μm オーダーの脱出深度を持つためバルクの情報が得られる．蛍光法に適した試料は厚さが薄い希薄で厚いものである．濃くて厚い試料は自己吸収効果によって S/B の小さいスペクトルを与えるので避けなくてはいいな

い。蛍光の検出において重要なことは、入射 X 線の弾性散乱や注目元素以外の元素による蛍光などに由来するバックグラウンドの除去である。半導体検出器を用いれば検出すべきエネルギーの蛍光のみを切り出すことができる。

XAFSは偏光X線を用いることで化学結合の配向情報を得ることもできる(Fig. 2.1.3). XAFS スペクトルのピーク強度は、X 線の偏光ベクトル \mathbf{E} と遷移モーメント \mathbf{O} の内積の 2 乗に比例している。従って \mathbf{E} と \mathbf{O} の向きが同じであるときに強いピークを与える。K 殻からの遷移の場合 σ^* 結合の遷移モーメントは結合方向であり、 π^* 結合の遷移モーメントは結合方向に垂直なので偏光 XAFS から官能基の配向性を知ることができる。

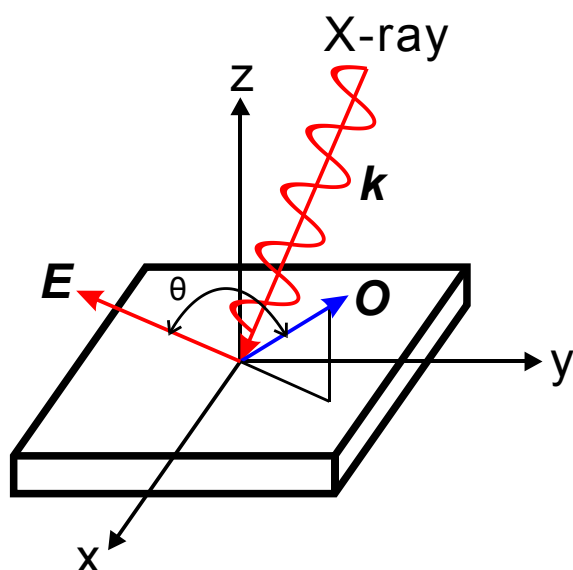


Fig. 2.1.3. 入射 X 線の電場 \mathbf{E} と遷移モーメント \mathbf{O} の座標.

2.1.3. シミュレーション^[2]

X 線吸収係数は Born-Oppenheimer 近似の基以下のように書くことができる．

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_f | \mathcal{H} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.1.3)$$

\mathcal{H} は X 線と系の相互作用ハミルトニアン， ψ_i と ψ_f は始状態と終状態の波動関数である．電子状態計算で EXAFS を解釈しようとする ψ_f を高エネルギーの光電子の波動関数として扱う必要があり，膨大な基底関数を用いる必要であるため現実的ではない．本研究では行わないため詳しくは説明しないが， ψ_f を吸収原子から外向きに広がる光電子波と周辺原子による散乱波の足し合わせで表現するとはるかに簡単に EXAFS 構造を再現できる．これを多重散乱理論と呼び，こうした EXAFS 理論の方が XANES 理論よりも先に発展し^{[3][4]}，スペクトルの解析手法はマニュアル化されている．データ解釈またはシミュレーションにはマフィンティン近似を用いた FEFF が広く使われている^[5]．

XANES の解析にも FEFF を用いることがあるが，異方性の大きい系では上手くスペクトルを再現できない．近年，マフィンティン近似より厳密なフルポテンシャル近似を用いた多重散乱理論が提案され^[6]，多重散乱理論による XANES シミュレーションも高精度にできるようになった．一方で，散乱波の足し合わせのスペクトルでは励起先の空軌道の形状などの情報は得られない．XANES 領域については密度汎関数計算によって電子状態計算を行えば，スペクトルを上手く再現することができる．

ここで，密度汎関数法について概説する．理論通り系の電子状態を求めるならば，Schrödinger 方程式を解けば良い．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.1.4)$$

それぞれの項はそれぞれ電子の運動エネルギー，電子と原子核との相互作用，電子同士の相互作用である．しかし，全ての電子が 3 次元の自由度を持つことを考えると，軽分子であっても ψ が 100 次元以上の関数になってしまう．そこで，密度汎関数理論では Hohenberg-Kohn の定理に基づいた Kohn-Sham 方程式を用いることで計算を簡略化している．まず，Hohenberg-Kohn の定理とは以下のようである．

定理 1： Schrödinger 方程式から得られる基底状態エネルギーは，電子密度のユニークな汎関数である

定理 2： 汎関数であるエネルギーを最低にする電子密度は，Schrödinger 方程式の解に対応する真の電子密度である

これは基底状態のエネルギーが電子密度 $n(\mathbf{r})$ の関数であるといった意味だが、即ちエネルギーや波動関数などの基底状態のあらゆる性質が電子密度によって一意的に定まることを意味する。ここで $n(\mathbf{r})$ は 1 電子波動関数を用いて以下のように書くことができる。

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.5)$$

この 1 電子波動関数とエネルギー汎関数を用いて以下の方程式を Kohn-Sham 方程式と呼ぶ。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.6)$$

Schrödinger 方程式と似ているが各項に和がないことや、実際には全て $n(\mathbf{r})$ の汎関数になっている点でより簡便に解くことができる。各項はある電子の運動エネルギー、ある電子と原子核との相互作用、ある電子と全電子との相互作用、交換相関汎関数である。交換相関汎関数は他の項に含まれる近似をまとめたもので、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)といった関数で近似する。以下のようなサイクルによって方程式を解く。

- (1) 試行的な $n(\mathbf{r})$ を置く
- (2) 試行的な $n(\mathbf{r})$ を用いて Kohn-Sham 方程式を解き、 $\psi_i(\mathbf{r})$ を得る
- (3) $\psi_i(\mathbf{r})$ から電子密度 $n_{KS}(\mathbf{r})$ を求める
- (4) $n_{KS}(\mathbf{r})$ と $n(\mathbf{r})$ がある基準レベル以下の誤差で一致すれば、基底状態の電子密度が求まったと見なして全エネルギーを計算する。一致していなければ、新たな試行電子密度を設定して(2)を行う。

これを自己無撞着(Self-consistent field, SCF)計算と呼ぶ。本研究では構造安定化に GEMESS, XANES シミュレーションに StoBe というプログラムを用いている^{[7][8]}。XANES 計算をする場合には励起による内殻空孔を考慮しなければならない。1 電子の空孔を開ける方法や等価内殻(Z+1)近似などがよく用いられるが、StoBe では Slater の遷移状態理論に基づいた 0.5 電子遷移のエネルギーを用いて計算を行っている^{[7][9]}。

2.2. X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

2.2.1. 原理と特徴

XPS とは試料に X 線などの励起源を照射して光電効果^[10]によって放出された電子の運動エネルギー E_{kin} を測定することで、表面分析をする手法である^[11]。非破壊で元素選択的、化学敏感、表面敏感な測定が可能のため非常に強力な分析手法である。XPS の励起過程を Fig. 2.2.1 に示した。下式のように光電子の運動エネルギー E_{kin} と入射光のエネルギー $h\nu$ と仕事関数から Φ から電子の結合エネルギー E_b が求められる。

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.2.1)$$

E_b の値は元素に固有であり、化学状態によって変化するため元素選択的、化学敏感な測定を可能にしている。また、光電子の試料内からの脱出深さは非弾性平均自由行程 λ が目安になる。この λ は物質中の電子が非弾性散乱するまでの平均的な距離である。非弾性散乱の例としてプラズモン(価電子帯や導電帯の自由電子の集団運動)、電子-正孔対生成、物質中の原子の振動励起が挙げられる。こうした効果を考慮して λ を求める式として TTP2M 式が考案されている^[12]。この式によると物質によらず、脱出深さは光電子の運動エネルギーが 100 eV 付近で最小になる傾向がある。エネルギーが可変な放射光を用いて光電子の運動エネルギーを調節することで表面敏感あるいは深さ分解測定が可能となるのである。

Fig. 2.2.2 に光電子放出過程の模式図を示した。一般に XPS 装置は z 軸方向に放出された光電子を検出する配置になっているため、z 軸方向に光電子の波数ベクトル \mathbf{q} が向いている場合を考える。X 線の吸収断面積 σ は遷移行列要素 M_{if} の 2 乗の空間積分に比例する^[13]。

$$\sigma \propto \int |M_{if}|^2 \quad (2.2.2)$$

一方で、光電子は等方的に放出されるわけではない。 M_{if} の大きさは入射 X 線の電場 \mathbf{E} と光電子の波数ベクトル \mathbf{q} の内積の 2 乗に比例する。従って、z 軸方向に電場が向くような X 線を入射すると効率の良い測定が可能である。

Fig. 2.2.3 に XPS のスペクトルの例を示した。横軸補正、ピークフィットについて簡単に説明する。試料が接地されていれば分析器のフェルミ準位と一致するので、試料のフェルミ準位を測定すれば横軸を補正することができる。粉末試料などの場合は、不純物炭素や基板に含まれる元素のピーク位置を文献値を基に補正する方法が取られる。前述のような非弾性散乱によりバックグラウンドが生じる。バックグラウンドの除去の方法には直線法と、ある程度散乱現象を織り込んだ曲線のバックグラウンドを引く Shirley 法と Tougaard 法がある。Fig.

2.2.3 のような簡単な構造のスペクトルであれば直線法で十分な場合もある．ピークは励起に伴う物理現象だけでなく測定系の問題なども，畳み込んで図のような分布関数様の形状になる．ピークフィッティングには，**Gaussian** (ガウス) 分布と **Lorentzian** (ローレンツ) 分布を畳み込んだ **Voigt** (フォークト) 関数や，スペクトルの非対称性も畳み込んだ **Doniac-Šunjić** (ドニアック-シュニッチ) 関数を用いる．

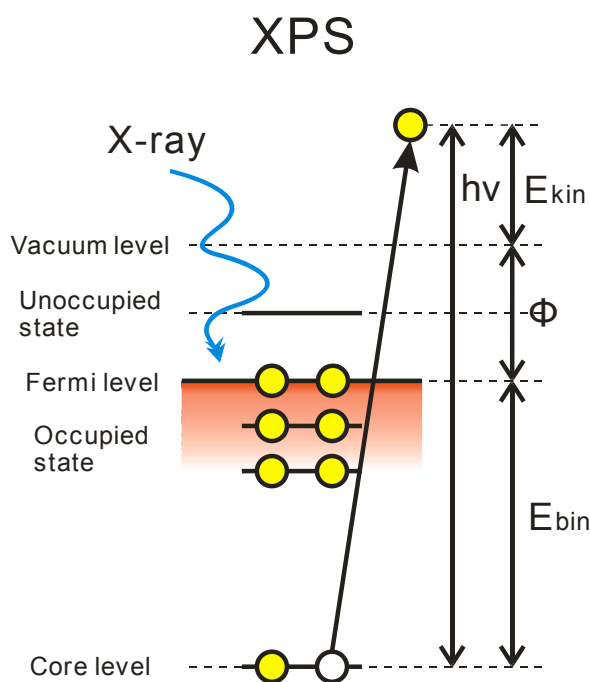


Fig. 2.2.1. XPS の遷移過程．

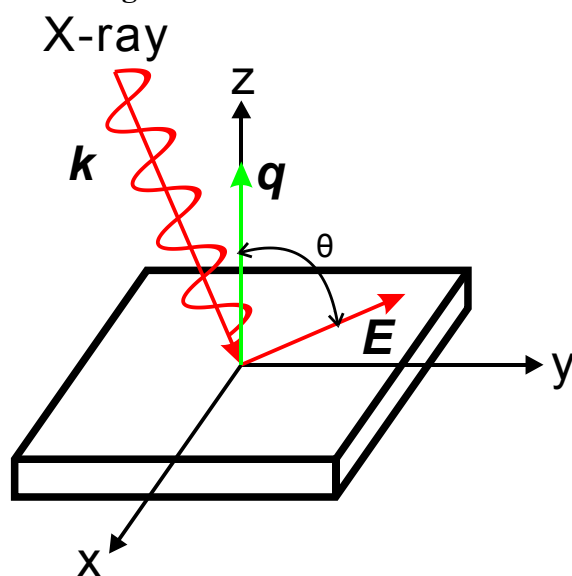


Fig. 2.2.2. 入射 X 線の電場 E と試料からの光電子の波数ベクトル q の座標．

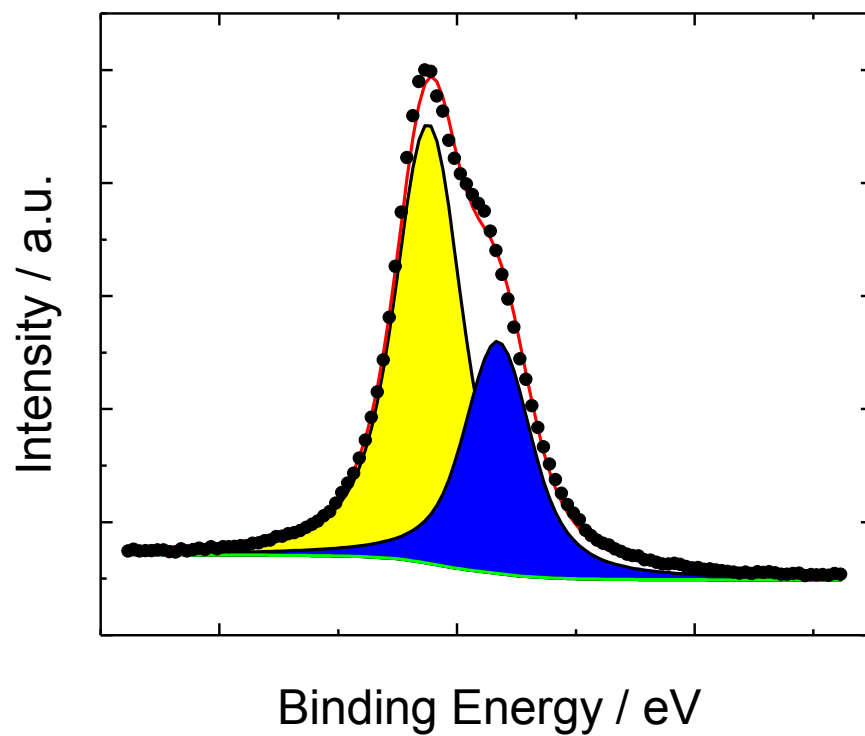


Fig. 2.2.3. Shirley 法と Voigt 関数による XPS のスペクトルのフィッティング
例. 黒点が実測スペクトル, 緑が Shirley 法によるバックグラウンド, 赤線がフ
ィッティング後のスペクトル.

2.2.2. NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy,

準大気圧 X 線光電子分光)

光電子は気層によって簡単に減衰してしまうため、XPS の測定には超高真空が必須である。これに対して多段階の差動排気系を用いることで準大気圧下でも XPS が測定できるように改良した装置が NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, 準大気圧 X 線光電子分光)装置である^{[14][15]}。私が所属する研究室が保有する NAP-XPS 装置は現在高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光科学研究施設(Photon Factory, PF)のビームライン 13B に半常設されている。放射光施設の高輝度かつエネルギー可変の X 線を用いることで、準大気圧下でも高分解能に試料最表面を観察できる。

NAP-XPS 装置は Fig. 2.2.4 のように 3 つのチャンバーで構成されている^[16]。

Exchange チャンバーは主に試料の出し入れをするチャンバーである。このチャンバーに格納されているトランスファーロッドを用いてチャンバー間の試料の移動を行う。

Prep チャンバーは試料準備のためのチャンバーで、イオン銃(IQE11/35, SPECS 社)と加熱機構を持っている。Ar⁺スパッタリング用の Ar ガスと酸化処理用の O₂ ガスが設置されている。また、清浄化の確認のために低速電子線回折(LEED)測定装置(Omicron 社)が取り付けられている。

Main チャンバーは準大気圧で XPS を測定するためのチャンバーである。超高真空から準大気圧まで試料ガスを導入することができ、液体窒素と昇温装置によって触媒試料の温度を氷点下から 700 K 程度まで調節できる。2 段階の差動排気によって試料周辺を準大気圧にしてもアナライザー(EA125HP, Omicron 社)を 1×10^{-5} Torr 以下に保つ設計になっている。差動排気系に質量分析計が取り付けられており XPS の測定と同時に反応活性を観察できる。また、X 線導入管とチャンバーは厚さ 100 nm の SiN 膜(Silson Ltd.)で仕切られている。X 線は試料に対して 15°の角度で入射するように設計されている。また、差動排気系の初段に四重極質量分析計が取り付けられており、触媒反応をその場観察できるようになっている。

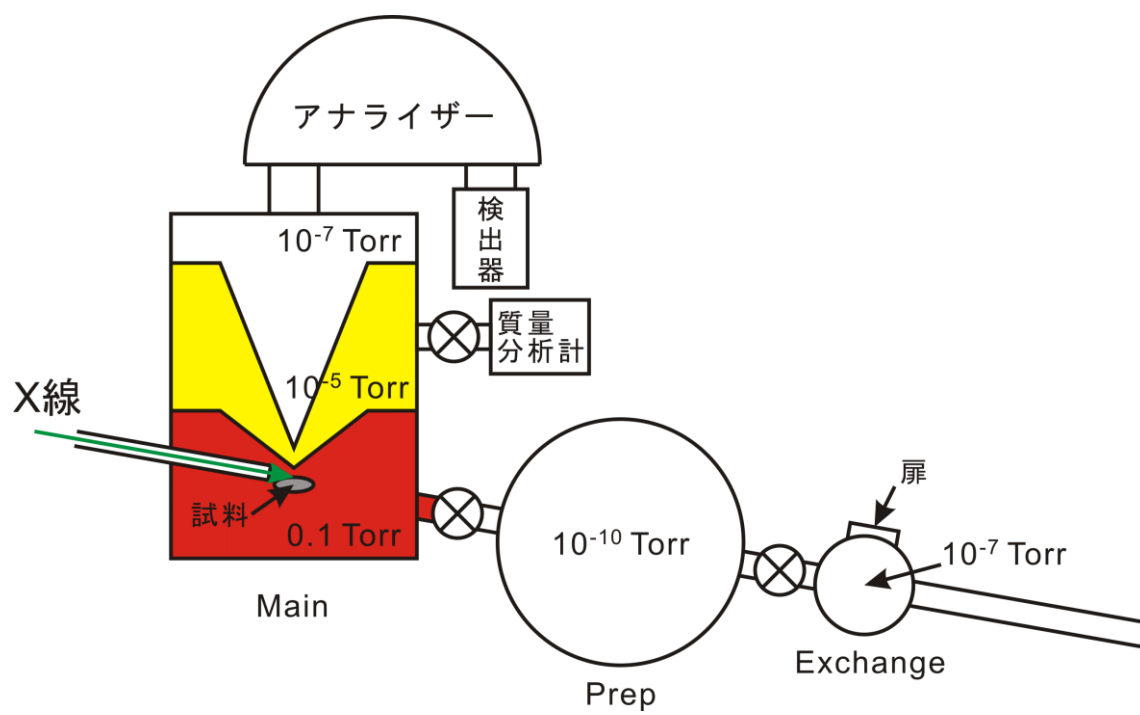


Fig. 2.2.4. NAP-XPS の概念図.

[参考文献 2]

- [1] XAFS の基礎と応用; The Japanese XAFS Society (JXS), Ed.; Kodansha Ltd.: Tokyo, 2017.
- [2] Sholl, D. S.; Steckel, J. A. 密度汎関数理論入門 理論とその応用; Sasaki, T., Suehara, S., Transls.; Yoshioka Syoten: Kyoto, 2014; 1-42.
- [3] (a) Kronig, R. de L. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 317-323. (b) Kronig, R. de L. *Z. Phys.* **1932**, *75*, 468-475.
- [4] Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204-1207.
- [5] Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Prange, M. P.; Sorini, A. P.; Takimoto, Y.; Vila, F. D. *Comptes Rendus Physique* **2009**, *10*, 548-559.
- [6] (a) Hatada, K.; Hayakawa, K.; Benfatto, M.; Natoli, C. R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 104206. (b) Hatada, K.; Hayakawa, K.; Benfatto, M.; Natoli, C. R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 185501.
- [7] Triguero, L.; Pettersson, L. G. M.; Ågren, H. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8097-8110.
- [8] Hermann, K.; Pettersson, L. G. M.; Casida, M. E.; Daul, C.; Goursot, A.; Koester, A.; Proynov, E.; St-Amant, A.; Salahub, D. R. Contributing authors: Carravetta, V.; Duarte, H.; Friedrich, C.; Godbout, N.; Gruber, M.; Guan, J.; Jamorski, C.; Leboeuf, M.; Leetmaa, M.; Nyberg, M.; Patchkovskii, S.; Pedocchi, L.; Sim, F.; Triguero, L.; Vela, A. *StoBe-deMon*, version 3.3; Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft: Berlin, Germany, 2014.
- [9] (a) Slater, J. C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, *6*, 1-92. (b) Slater, J. C.; Johnsson, K. H. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 844-853.
- [10] Hertz, H. *Ann. Phys. (Berlin)* **1887**, *267*, 983-1000.
- [11] X線光電子分光法; Takakuwa, Y. Ed.; Kodansha Ltd.: Tokyo, 2018.
- [12] Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surf. Interf. Anal.* **1994**, *21*, 165-176.
- [13] Als-Nielsen, J.; McMorrow, D. X線物理学の基礎; Amemiya, Y., Takahashi, T., Momose, A., Shinohara, Y., Shirasawa, T., Yashiro, W., Transls.; Kodansha Ltd.: Tokyo, 2018; 262-268.
- [14] Salmeron, M.; Schlögl, R. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 169-199.
- [15] Starr, D. E.; Liu, Z.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Bluhm, H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5833-5857.
- [16] Toyoshima, R.; Kondoh, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 083003.

第3章 固体高分子形燃料電池の *in situ* 測定と Nafion の分解の研究

3.1. 電気化学軟 X 線 XAFS 装置の立上げと S-K XANES による湿度に依存した PEFC 中の Nafion の化学状態変化の研究

3.1.1. はじめに

本節の研究では電気化学軟 X 線 XAFS 装置を立上げ、電位と湿度を変化させたときの PEFC 中の Nafion のスルホン酸基の化学状態の変化の観察を目的とした。

これまで軟 X 線 XAFS による燃料電池の *in situ* 測定は行われていないため、装置の立上げ自体に大きな意義がある。さらに、測定のための X 線により Nafion が分解することが分かったため、その影響についても調べた。また、測定結果と DFT 計算によるシミュレーションを組み合わせることで、*in situ* S-K XANES からどのような情報が得られるかを探索した。特に、白金触媒と Nafion のスルホン酸基の相互作用の情報が S-K XANES から得られるのかを確かめることを目的にした。発電の影響を除くため、水素極(アノード)には H₂ を供給したが酸素極(カソード)には He を供給した。

3.1.2. 軟 X 線電気化学 XAFS 装置開発

装置の概観を Fig. 3.1.2.1(a)に示した。2 段階の差動排気を挟むことで超高真空のビームラインと大気圧 He チャンバーを仕切っている。各段は 500 nm 厚の SiN 膜(Silson Ltd.)で仕切られた。

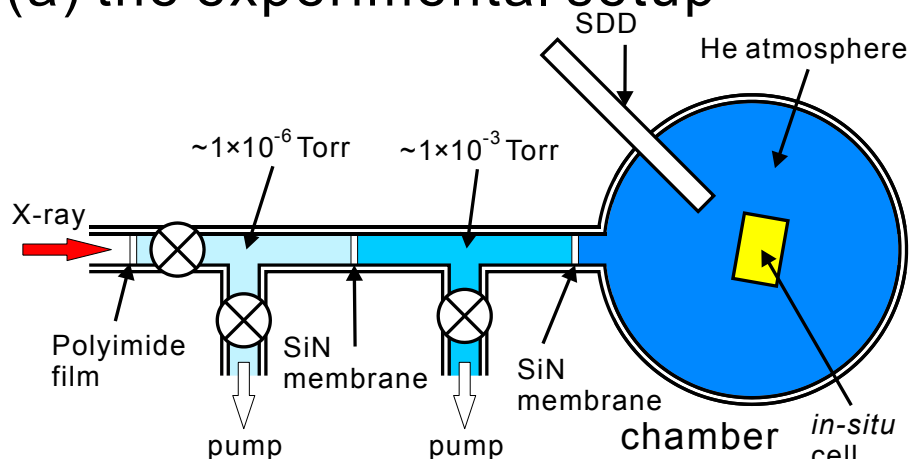
Fig. 3.1.2.1(b)のような構造をした *in situ* セルを使用した。アノードには GDL を通して H₂ ガスが供給され、触媒に白金が使われていることから標準水素電極とみなしている。カソードには X 線を通すためのすり鉢状の穴が開けられている。すり鉢穴に厚さ 6 μm の PET フィルムを貼り付けることで、チャンバーとセルを仕切った。各層を絶縁されたネジで留めて十分に密着させることで電氣的に接続した。ポテンシオスタット(Hokuto Denko corp. HA-151B)を用いて電気化学測定を行った。

ガスラインは Fig. 3.1.2.2 のような構造をしており、アノードには H₂、カソー

ドには He をそれぞれ 30 mL/min で供給した．クロスリークの可能性を考えセルの排気はまとめたうえで，3 L/min の N₂ で希釈して施設の排気ラインに流した．

さらに，セルの後ろには水を循環させるブロックがあり，水の温度と触媒に供給するガスの露点を用いて触媒の湿度を定義した．湿潤条件ではバブラーを 40°C (ガスの露点 25°C) に加熱し，セルを 20°C に冷やすことで過加湿条件を作った．乾燥条件ではバブラーをと通さず(ガスの霜点 -40°C)，セルを 60°C に保つことで過乾燥条件にした．

(a) the experimental setup



(b) Structure of the *in-situ* fuel cell

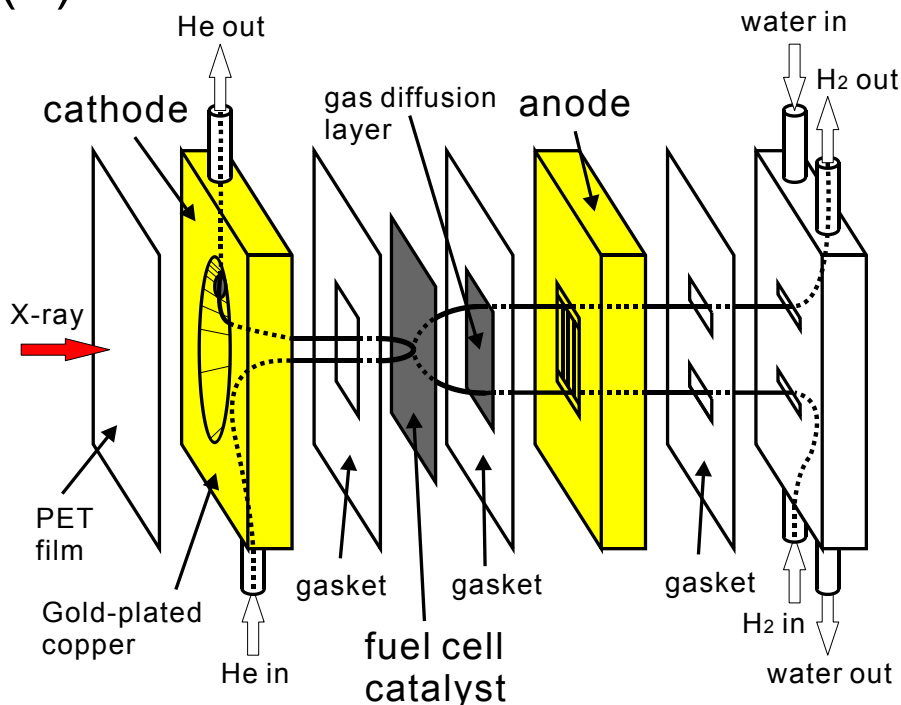


Fig. 3.1.2.1. 電気化学 XAFS 装置の概観．(a)チャンバーと差動排気，(b) *in situ* XANES 測定用セル．

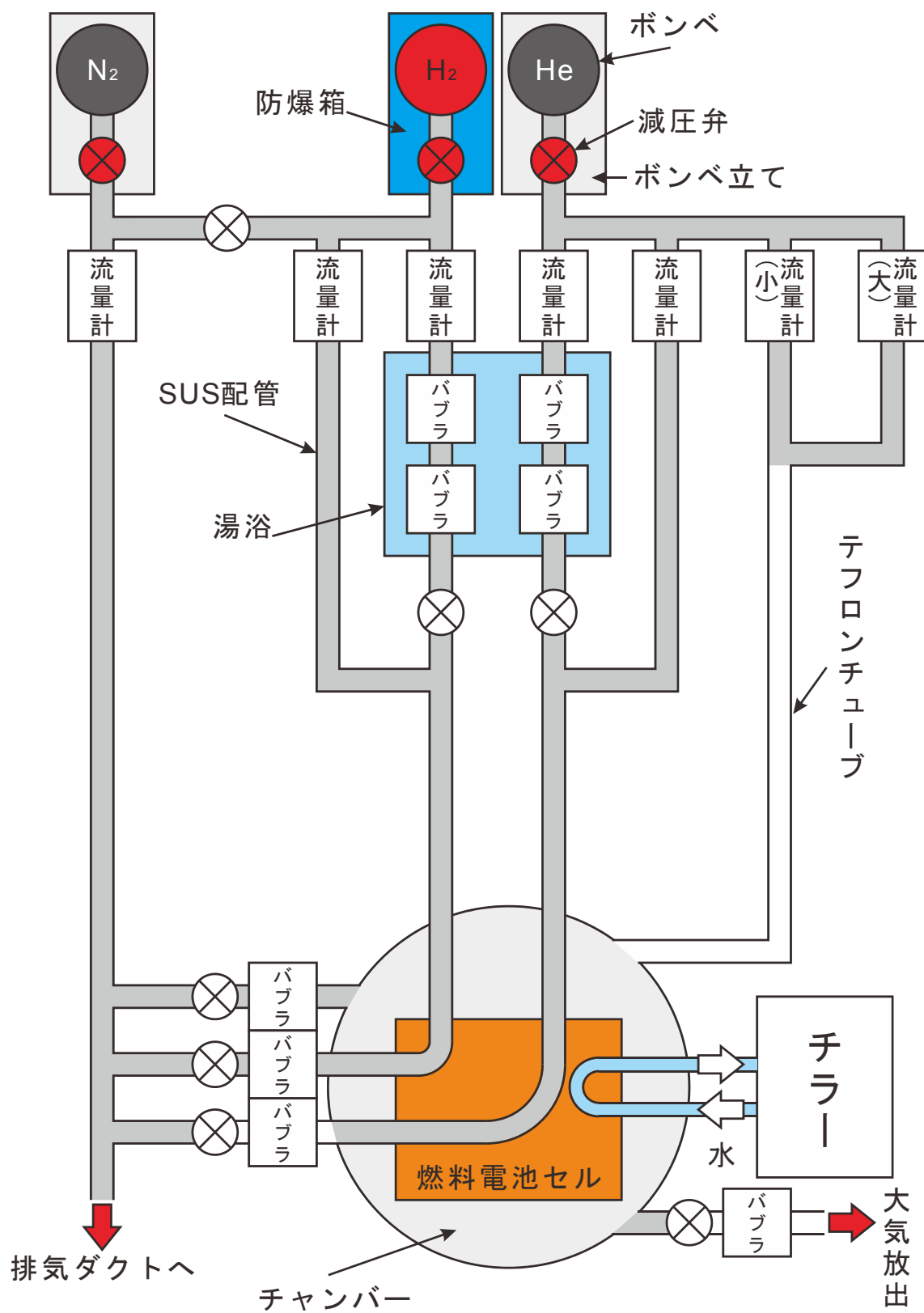


Fig. 3.1.2.2. ガスライン図.

3.1.3. 実験

3.1.3.1. XANES 測定

半導体検出器の一つであるシリコンドリフト検出器(XR-100SDD, Amptek)を用いて蛍光法により硫黄 K 端 XANES を測定した. 実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)のビームライン 11B とあいちシンクロトロン(AichiSR)のビームライン BL6N1 で行った. 硫黄粉(S, 99.9999%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 2472.4 eV)と硫酸(H_2SO_4 , 96.0%, Kanto Chemical Co., Inc., 2482.1 eV)のピーク位置を先行文献に合わせることで横軸補正をし^[1], ポストエッジが 1 になるように規格化した. また, Nafion を用いた XANES 測定の際に X 線による光分解が観測されたため, フィルターを設置して減光することで光分解を抑えて測定を行った. 詳しくは 3.1.4.2 項で解説する.

3.1.3.2. 試料

まず, 白金担持カーボン触媒(Pt/C)は粒径 2 nm の白金微粒子をケッチェンに 50 wt%担持させたものを用意した. 次に, Nafion (DE2020, DuPont)とケッチェンの重量比(ionomer/carbon ratio, I/C)を 0.3 に調製したアルコール分散溶液(触媒インク)を作成した. MEA は Nafion (DE2020, DuPont)の両面にこの触媒インクを塗布することで作成した. 各層は十分に厚く X 線を透過しないため, 最表面の Nafion の情報のみが得られる.

次の物質を標準試料として測定した. メタンスルホン酸(methanesulfonic acid, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 98.0%, Kanto Chemical Co., Inc.), エタンスルホン酸(ethanesulfonic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, Kanto Chemical Co., Inc.), トリフルオロメタンスルホン酸(trifluoromethanesulfonic acid, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 99.0%, Kanto Chemical Co., Inc.), 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸(1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonic acid, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, 97%, Sigma-Aldrich Co. LLC.). 0.1 M に調製したこれらおよび硫酸の溶液をポリプロピレンの小袋に封入して S-K XANES 測定を行った.

3.1.3.3. XANES シミュレーション

先述の各アルキルスルホン酸の S-K XANES シミュレーションを行った. これらの分子の非電離体と電離体について GAMESS (PBE/6-311++G (3d, p))を用いて分子構造を計算した. XANES のシミュレーションは, GGA/PBE 関数を用いた StoBe-deMon プログラムによる Transition-Potential 法の密度汎関数理論(DFT-TP)計算に基づいて行った^{[2]-[4]}. EXAFS 計算に用いられる多重散乱理論に基づいた FEFF というソフトと異なり^[5], StoBe は電子状態計算を行うことで XANES 領域の非占有軌道の構造やエネルギーを高精度に計算できる. 短縮 Gaussian の拡張

基底関数による原子軌道の線形結合によって **Kohn-Sham** 軌道を再現した。コア励起状態は、スレーター近似の枠組みの中で計算された。この計算では半電子遷移によるイオン化エネルギーを計算しているが、定義に従って n 電子系と $n-1$ 電子系のエネルギーの差から計算したイオン化エネルギーで補正を行った。さらに、相対論的効果によって計算値と実験値との間生じる差に対して^[3]、実験と計算によるメタンスルホン酸スペクトルのエネルギー差を用いて励起エネルギーを補正した。

3.1.4. 結果・考察

3.1.4.1. 標準試料の測定

DFT 計算で高分子 Nafion の構造を扱うのは難しいため、アルキルスルホン酸で代替する必要がある。そのため各種アルキルスルホン酸の S-K XANES スペクトルを測定して、Nafion のスペクトルと比較した(Fig. 3.1.4.1A)。

Fig. 3.1.4.1B に StoBe-deMon プログラム^[4]による S-K XANES シミュレーションの結果をまとめた。アルキルスルホン酸は強酸であるため電離体の構造を用いた。また、スルホン酸基に 3 個の H₂O が配位した構造と真空中に単独で浮いている構造の XANES シミュレーションを比較したが、どちらも実験のスペクトルをよく再現した。この結果はスルホン酸の水和は振動に影響を与えないという赤外分光法を用いた研究と一致している^[6]。H₂O が配位すると非占有分子軌道が分裂してピーク帰属が困難であるため、真空中に単独で浮いている構造を用いたシミュレーションを図示した。

シミュレーションと先行研究を基にアルキルスルホン酸の XANES の構造について簡単に考察する^[3]。まず、硫黄原子の価数が+5 であるため+6 価の硫黄を持つ硫酸(2482.1 eV)よりも低い 2480.3~2480.9 eV にメインピーク($\sigma^*(\text{S-C})$)が現れた。メインピークにはあまり違いは見られなかったが、肩構造($\pi^*(\text{S-C})$)にはよく特徴が現れた。フルオロアルキルスルホン酸のみが肩構造を持ち、特に CF₃SO₃H の肩構造が最も高エネルギー側に現れた。CF₃ 基の強力な電子吸引力による現象である。一方で、CH₃SO₃H と C₂H₅SO₃H では肩構造は観測できなかった。このようにスルホン酸の S-K XANES は周囲の化学的環境に非常に敏感であり、Nafion に最も近いスペクトルを持つのは CHF₂CF₂SO₃H であると分かった。

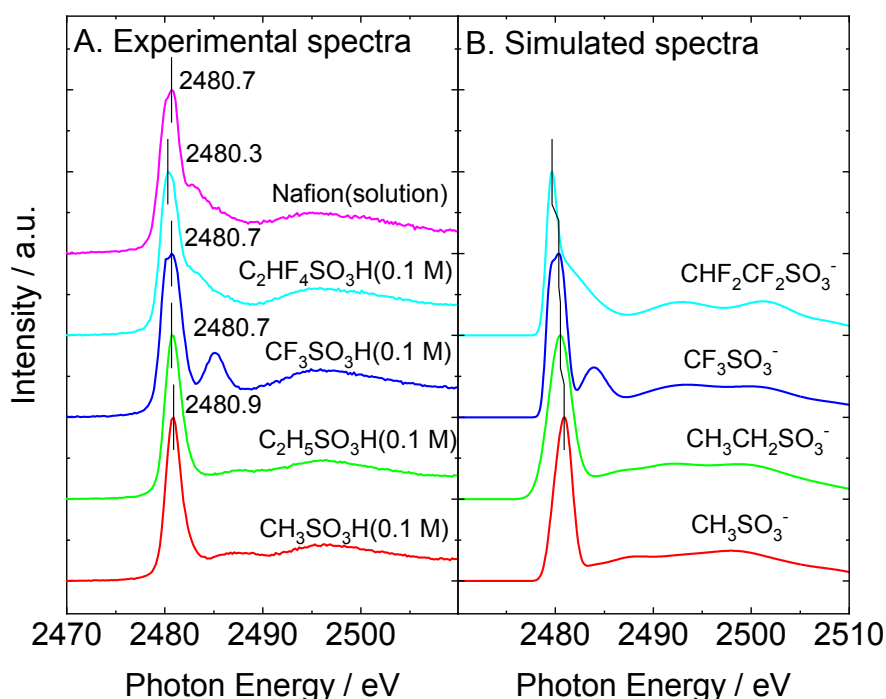


Fig. 3.1.4.1. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, Nafion の S-K XANES スペクトル: A. 実験, B. StoBe-deMon シミュレーション. 見やすいレイアウトのためにメインピークの強度が 1 になるように規格化した.

3.1.4.2. Nafion の光分解

Nafion は X 線などの各種放射線で分解することが分かっている^{[7]-[9]}. 溶液の場合は対流により分解されていない Nafion が XANES 測定部位に供給されるが, MEA の場合は同じ位置に照射し続けるしかない. そこで, 光子密度の違う X 線を用いた XANES 測定によって, Nafion 膜に対する X 線照射の影響を調べた. AichiSR の BL6N1(I_0 電流/照射面積: 0.20 nA/mm^2)と PF の BL11B(0.04 nA/mm^2)において Nafion の S-K XANES を連続測定した結果を Fig. 3.1.4.2 に示す. 光子密度の大きい X 線を用いた Fig. 3.1.4.2A のスペクトルは徐々に肩付近の強度が大きくなっていることがわかる.

メインピークと肩構造の強度変化を Fig. 3.1.4.3 にプロットした. A ではメインピークの強度がわずかに小さくなり, 肩構造の強度が大きくなる様子が観察された. このときの 1 本目と 10 本目のスペクトルの差分を Fig. 3.1.4.4 に示した. このピーク位置が硫酸とよく一致していることから, Nafion の光分解により硫酸が生成したと分かった. Fig. 3.1.4.5 に Nafion と硫酸のスペクトルを用いて光分解の過程を再現する試みの結果を示した. 90 分程度で 10%ほどのスルホン

酸基が分解していることがわかった．この照射時間では線形に分解量が増えているがいずれ漸近すると考えられる．

一方で，Fig. 3.1.4.3B ではスペクトル変化はほとんど見られなかったため，以降の実験では適切に減光して Nafion の分解を抑制しながら測定を行った．

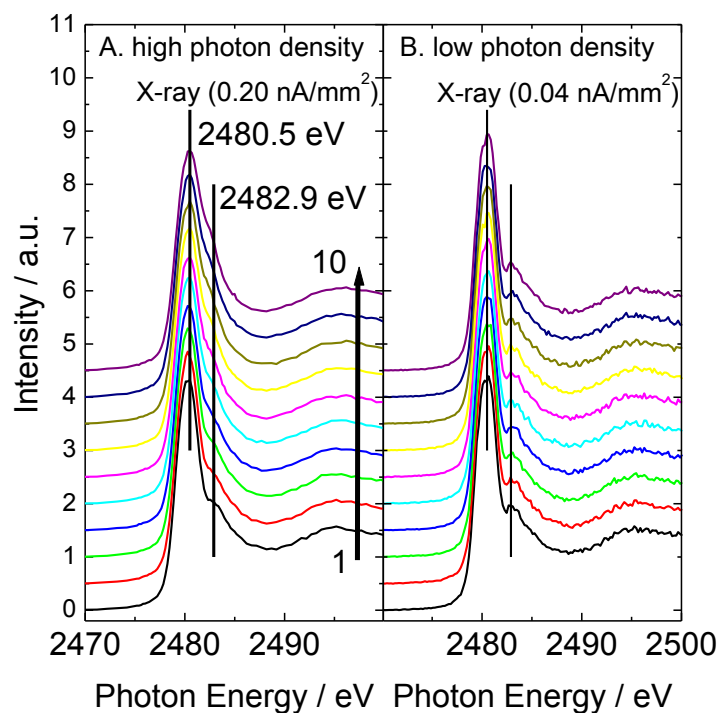


Fig. 3.1.4.2. 光子密度の違う X 線を用いた Nafion の S-K XANES の比較 : A. 0.20 nA/mm² (AichiSR の BL6N1), B. 0.04 nA/mm² (PF の BL11B) at BL-11B.

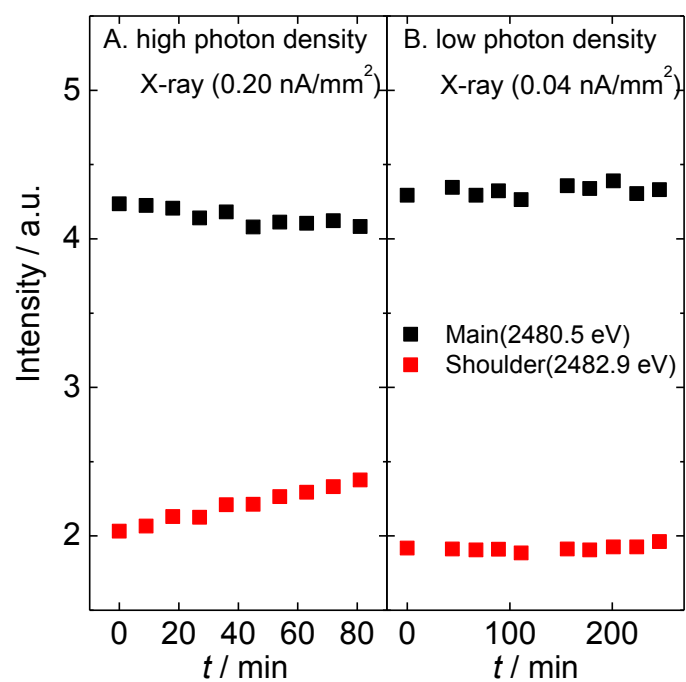


Fig. 3.1.4.3. X 線照射時間によるメインピークと肩構造の強度変化.

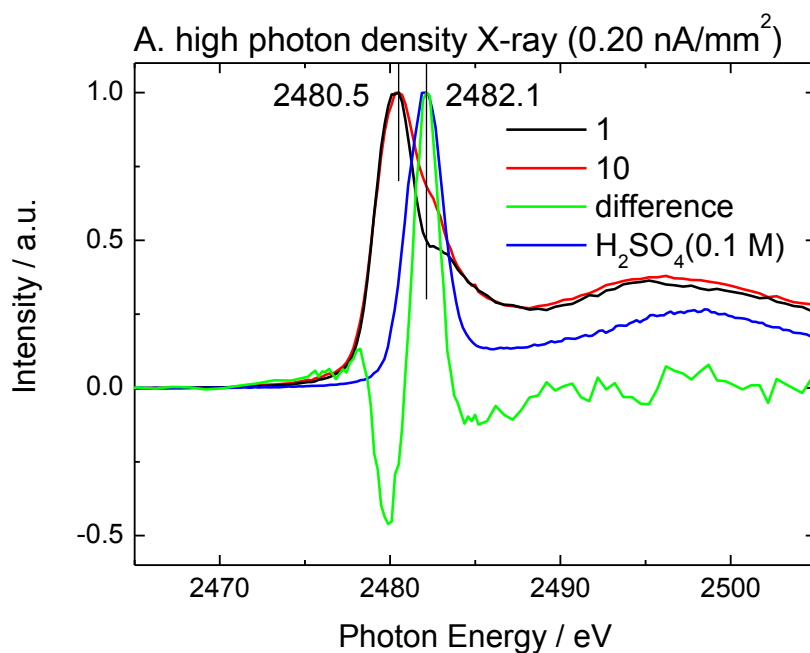


Fig. 3.1.4.4. 高光子密度の X 線による Nafion のスペクトルの 1 本目(黒)と 10 本目(赤)の差スペクトル(緑). 参考として 0.1 M 硫酸のスペクトルも示した(青).

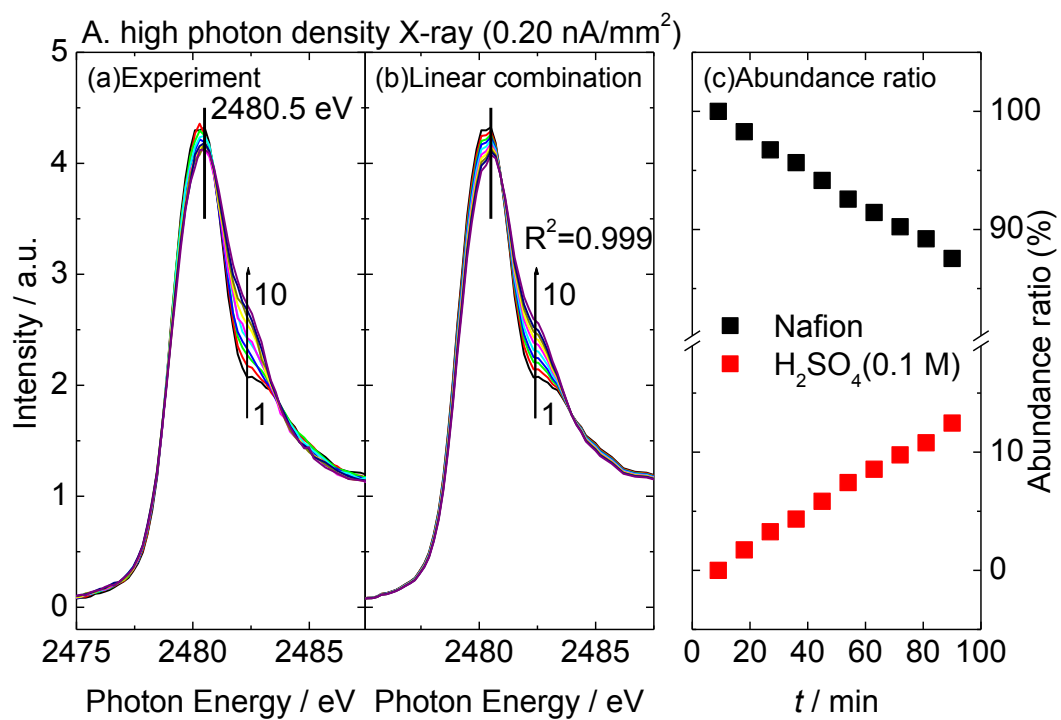


Fig. 3.1.4.5. 線形結合による光分解生成物の硫酸量の見積もり. (a) 元データ, (b) Nafion と硫酸のスペクトルの線形結合による再現, (c) Nafion と硫酸の比率.

3.1.4.3. PEFC の *in situ* 電気化学 S-K XANES 測定

電位と湿度を変えた 4 条件(wet -0.2 V, wet 0.85 V, dry -0.2 V, dry 0.85 V)で PEFC のカソード触媒の *in situ* XANES 測定を行い, その結果を Fig. 3.1.4.6 にまとめた. スペクトルは全てポストエッジが 1 になるように規格化した. アノードを標準水素電極とみなしており, 簡便のため以下の電位は(vs. SHE)を省略して表示している. 高電位でスルホン酸基が白金触媒に吸着することが知られており^{[10]-[15]}, S-K XANES から吸脱着による電子状態の変化の情報を得ることが目的である. また, 湿度変化によるスルホン酸基の水の配位状態の変化を検出することも試みた^{[6][16]-[20]}. さらに, 2 時間の間欠測定と 2 時間の連続測定を行うことで光分解の効果も検証した.

Fig. 3.1.4.7 に各条件におけるサイクリックボルタモグラム(CV)を示した. CV の色は Fig. 3.1.4.6 に対応しており, 掃引範囲は-0.05~1.0 V で走査速度は 10 mV/s である. 概ねどの条件でも 0.2 V にプロトンの吸脱着のピークが観測された. A は活性表面積を維持したが, B は元々試料の質が良くなかったと考えられるうえ, 高電位に晒し続けたことで白金触媒が酸化して劣化が進んでいる. C, D は乾燥状態から可逆的に CV の形状が回復したが, 完全には戻っておらず乾燥による劣化が起きていることが示唆された.

Fig. 3.1.4.6 より, MEA 中であってもメインピーク(2480.5 eV)と肩構造(2482.9 eV)を持つ基本的なスペクトル構造は変化しないことがわかった. 電位により酸化数や表面構造が変化する金属触媒と異なり^{[21]-[24]}, Nafion はこの範囲の電位や湿度変化では大きな化学状態の変化が起きないことを意味する. ここでスペクトル変化を検出しやすくするために, メインピークに対する肩構造の強度比を取ったところ, 湿度によって可逆的に強度比が変化することがわかった(Fig. 3.1.4.8). 図示しないが乾燥状態ではメインピークの強度が大きくなり, 肩構造の強度が小さくなっている. この強度変化が温度に依存しないことも確認した. また, 肩構造(2482.9 eV)と硫酸(2482.1 eV)のエネルギーが近い場合光分解していれば, 前項のようにこの解析で検出できるが, 間欠測定と連続測定を比較しても大きな変化はなく充分減光されていることがわかった. 一方で, 電位によるスペクトル変化はこの方法では検出できなかった. 白金と相互作用していないスルホン酸基が存在することと, スルホン酸基の酸素が電氣的に白金に弱吸着するという現象(Pt...O-S)は硫黄の電子状態に大きな影響を与えないことが原因である.

次に, この可逆的なスペクトル変化がスルホン酸基のどのような化学状態を反映したものか検討した. Nafion のスルホン酸基はわずかな配位 H₂O 分子によって容易に電離するため^{[19][20]}, 湿潤条件の MEA 中の Nafion のスルホン酸基は電離状態にあると考えられる. 逆に過乾燥条件ではスルホン酸基が非電離状態に戻っている可能性がある. そこで, StoBe-deMon プログラム^[4]を用いて Nafion

に構造に近い $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ と $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ についてそれぞれ電離状態と非電離状態の分子の S-K XANES のシミュレーションを行った(Fig. 3.1.4.9). 1.4.2.1 項でも述べたとおり H_2O 配位との相互作用は硫黄の電子状態には大きな影響を与えないため孤立分子の構造を用いて計算を行った. 図には赤棒で遷移確率を示し, 次第に半値幅が広がる Gaussian で重み付けすることで再現したスペクトルを黒で示した. 図より非電離状態の方が電離状態のスペクトルよりも肩構造の強度が小さくなっている. 従って, 予測どおり湿度によるスペクトル変化の一因はスルホン酸へのプロトンの吸脱着だとわかった. このような肩構造の強度変化は Nafion のスルホン酸基とバナジウムイオンの間でも観察されている^[25].

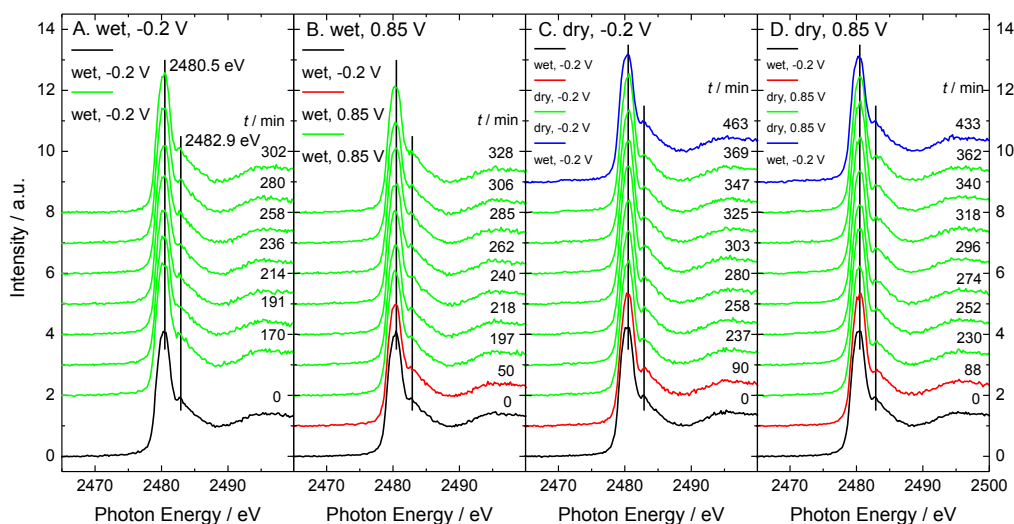


Fig. 3.1.4.6. He 流下で電位と湿度を変えた PEFC のカソード触媒の S-K XANES : (A) wet -0.2 V, (B) wet 0.85 V, (C) dry -0.2 V, (D) dry 0.85 V. 黒スペクトルは wet -0.2 V, 赤スペクトルは条件を変えた後の最初のスペクトル, 緑スペクトルは X 線連続照射時のスペクトル, 青スペクトルは再び wet -0.2 V に戻したときのスペクトル. 経過時間を各図の右端に示した.

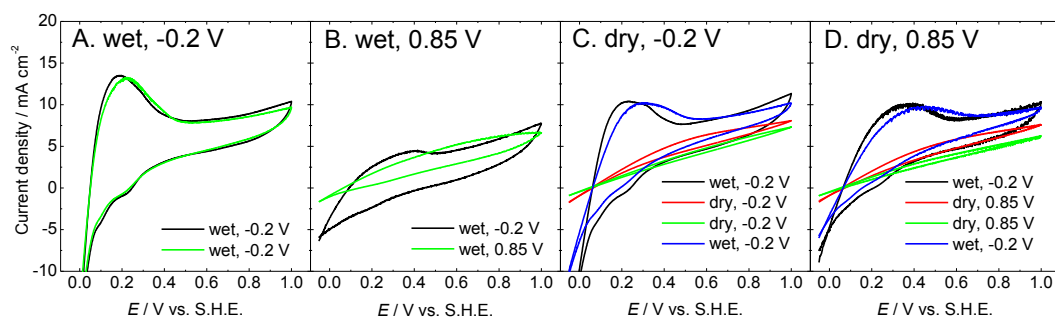


Fig. 3.1.4.7. 各条件におけるMEAのCV. CVの色はFig. 3.1.4.6に対応している. 掃引範囲は-0.05~1.0 Vで走査速度は10 mV/s. 時刻はFig. 3.1.4.6に準ずる.

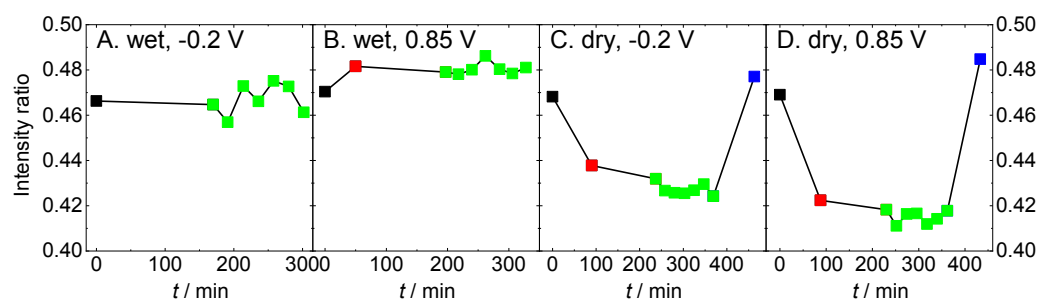


Fig. 3.1.4.8. メインピーク(2480.5 eV)に対する肩構造(2482.9 eV)の強度比. 黒プロットはwet -0.2 V, 赤プロットは条件を変えた後の最初の測定点, 緑プロットはX線連続照射時の測定点, 青プロットは再びwet -0.2 Vに戻したときの測定点.

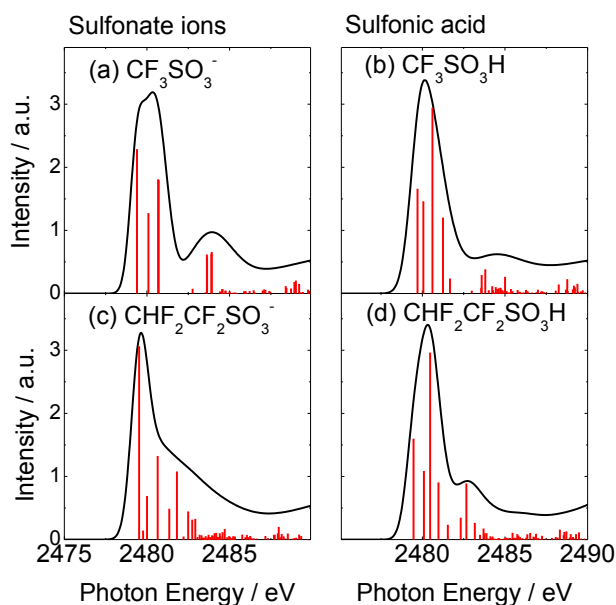


Fig. 3.1.4.9. フルオロアルキルスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$)の S-K XANES シミュレーションの比較. 黒線: シミュレートされた XANES スペクトル, 赤棒: 非占有分子軌道のエネルギーと励起確率.

3.1.4.4. Nafion の不可逆的分解

Fig. 3.1.4.6 のスペクトルのプレエッジ領域に着目したところ, 不可逆的なスペクトル変化を発見した. プレエッジ領域を拡大したものを Fig. 3.1.4.10 に示した. 乾燥条件の実験では次第に 2471 eV 付近にピークが現れていることが分かる. さらに, Fig. 3.1.4.11 に 2471.1 eV 周辺 5 点の平均値の強度変化をプロットした. 光の照射と無関係に時間に比例して強度が増大しており, 光分解生成物ではないことが分かった. このピークは単体の硫黄よりも低エネルギーであり (2472.4 eV), 燃料電池に SO_2 ガスを流した先行研究より白金に吸着した原子状硫黄 (2471.1 eV) と帰属した^{[1][26]}.

詳しい生成メカニズムは不明であるが CV を用いた研究により乾燥状態ではスルホン酸基が白金触媒に吸着しやすくなることが報告されており^[27], 乾燥により配位 H_2O を失ったスルホン酸基が白金触媒に吸着することで分解して原子状硫黄を形成したものと考えられる. 白金に吸着した原子状硫黄は C(dry, -0.2 V) の条件の方が生成しているが, D(dry, 0.85 V) でも生成しているため電氣的な還元だけでなく不均化反応のようなものも起きている可能性がある.

白金に吸着した原子状硫黄のスペクトルが単体の硫黄と似た構造だと仮定すると, 最表面の 5%未満のスルホン酸基が 6 時間の乾燥実験によって分解したと

見積もられた．現実の PEFC では本実験のような極乾燥状態になることはほぼ起こりえないため，このような短時間での多量分解は起きない．しかし，実 PEFC でも長期間運転した場合には無視できない劣化プロセスであると考えられる．

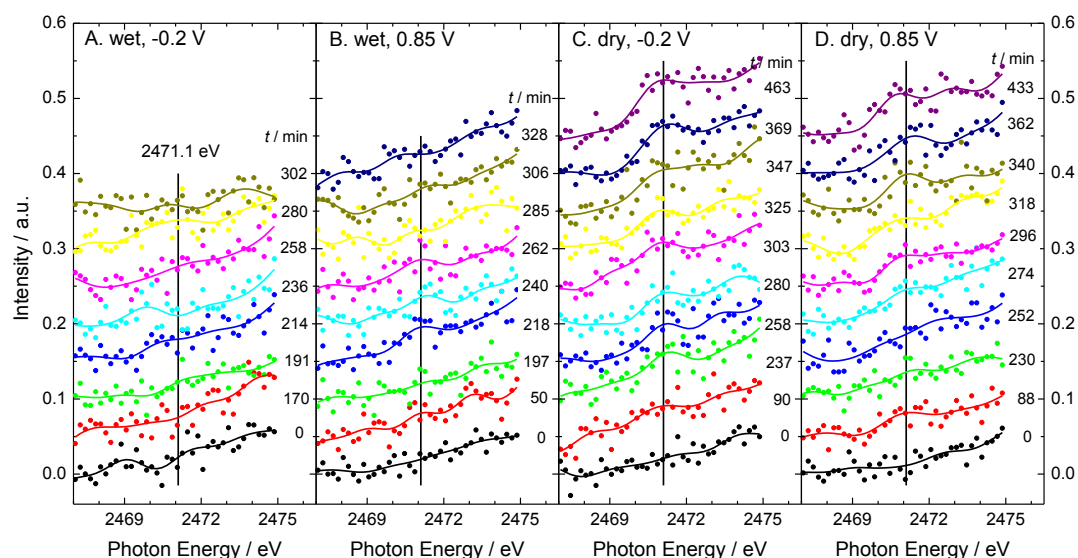


Fig. 3.1.4.10. Fig. 3.1.4.6 の S-K XANES の低エネルギー領域を拡大した図．測定点と測定点を 5 点ごとにスムージングした曲線が示されている．測定時刻を図右に示した．縦線は白金に吸着した原子状硫黄のメインピークの位置(2471.1 eV)である^[1]．

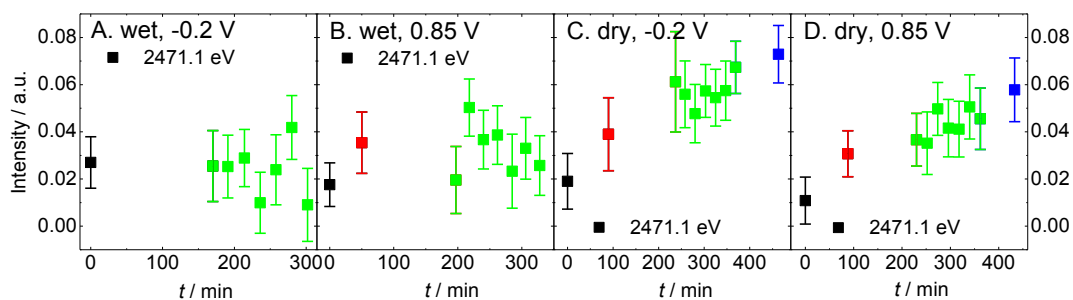


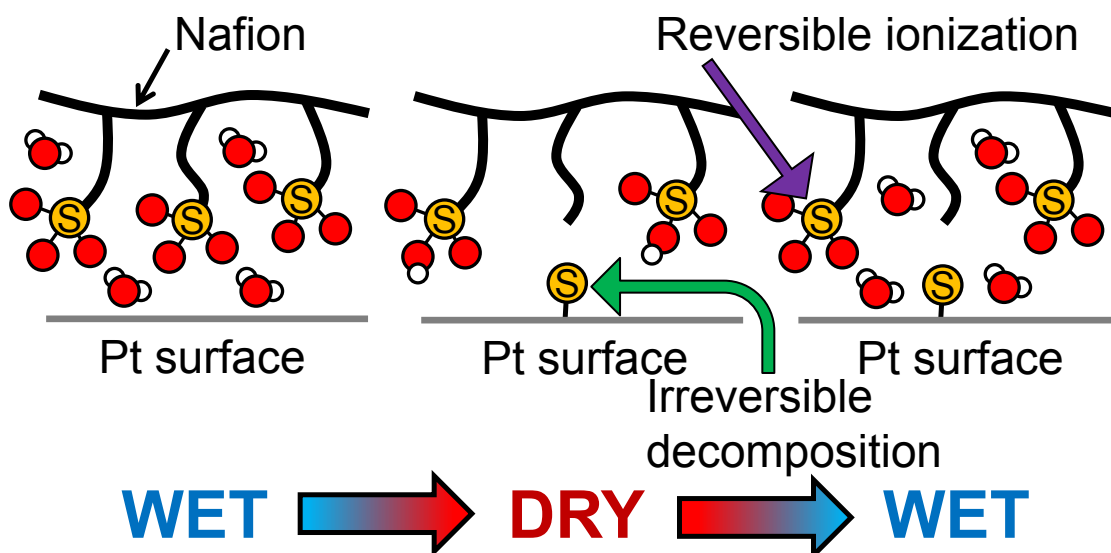
Fig. 3.1.4.11. Fig. 3.1.4.6 の S-K XANES の 2471.1 eV の周囲 5 点の平均値をプロットしたもの．時刻と色は Fig. 3.1.4.6 に準ずる．

3.1.5. 結論

電気化学軟 X 線 XAFS 装置を立上げ、硫黄 K 端 XANES によって電位と湿度を変化させたときの PEFC 中のカソード極の Nafion のスルホン酸基の化学状態の変化を観察することができた。また、X 線により光分解を抑えることで電位と湿度による化学状態変化のみを観察することができた。

In situ S-K XANES 測定によって湿度による Nafion のスルホン酸基の可逆的/不可逆的な化学状態の変化を検出した。DFT 計算による XANES シミュレーションと組み合わせることで、可逆的变化はスルホン酸基へのプロトンの吸脱着だと示唆された。また、不可逆的なスペクトル変化は少数のスルホン酸基から生成した白金吸着硫黄原子だと分かった。

一方で、電気化学や赤外分光によりよく知られた電位によるスルホン酸基と白金触媒の吸脱着現象については S-K XANES からは検出しがたいということがわかった。



3.2. *In situ* S-K XANES を用いた PEFC に対する O₂ ガスおよび硫黄不純物の影響の研究

3.2.1. はじめに

本研究では S-K XANES を用いて PEFC 中の Nafion のスルホン酸に対する O₂ ガスの影響について明らかにすることを目的にした。前節の研究ではカソードの測定のみを行ったが、セルを改造することでアノードの測定を可能にした。

まず、O₂ 雰囲気下で湿度によるスルホン酸の化学状態変化を観測した。次に、乾燥状態で生成した「白金に吸着した硫黄」に対する O₂ ガスの影響について観察した。また、生成した水による X 線の吸収散乱を防ぐために、本研究では起電力が発生していても電流は流れていない条件で実験を行った。

3.2.2. 軟 X 線電気化学 XAFS 装置の改良と実験

実験装置の全体像は前節の Fig. 3.1.2.1(a)と同じである。

新たに作成した *in situ* セルの構造を Fig. 3.2.2.1 に示した。基本的な構造は Fig. 3.1.2.1(b)と同じであるが、アノードとカソードとガス導入ブロックを分けることでチャンバーと燃料電池セル部分を絶縁した。以前はテフロン配管を用いることで絶縁していたが、安全上 H₂ の漏れを防ぐために全て SUS 配管に入れ替えたためこのような設計が必要になった。これにより配管と配線の入れ替えによってアノードとカソードを容易に入れ替えることが出来るようになった。Nafion-212 と 50wt% Pt/C (Vulcan XC-72) (1 mgPt/cm²) で構成された MEA (ElectroChem Inc., USA) を実験に用いた。

アノードには H₂、カソードには He をそれぞれ 30 mL/min で供給した。酸素を供給する場合は O₂-He 混合ガスを O₂: He = 1: 4 で導入することで空気を再現した。クロスリークの可能性を考えセルの排気はまとめたうえで、3 L/min の N₂ で希釈して施設の排気ラインに流した。

クロスリークによって H₂ と O₂ が直接反応して MEA が焼失する事故が起きたため、過加湿にならないようにやや低湿度で実験を行った。湿潤条件では室温のバブラーを通した露点 26°C の燃料ガスを室温のセルに供給することで RH 30~70% で実験を行った。乾燥条件ではバブラーを通さない乾燥したガス(霜点-40°C) を 55°C のセルに供給することで RH 0% で実験を行った。

シリコンドリフト検出器(XR-100SDD, Amptek)を用いて蛍光法により硫黄 K 端 XANES を測定した。全ての実験は高エネルギー加速器研究機構(つくば)のフ

オトンファクトリーのビームライン 11B で行った。硫黄粉(S, 99.9999%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 2472.4 eV)と硫酸(H_2SO_4 , 96.0%, Kanto Chemical Co., Inc., 2482.1 eV)のピーク位置を先行文献に合わせることで横軸補正をし^[1], ポストエッジが 1 になるように規格化した。

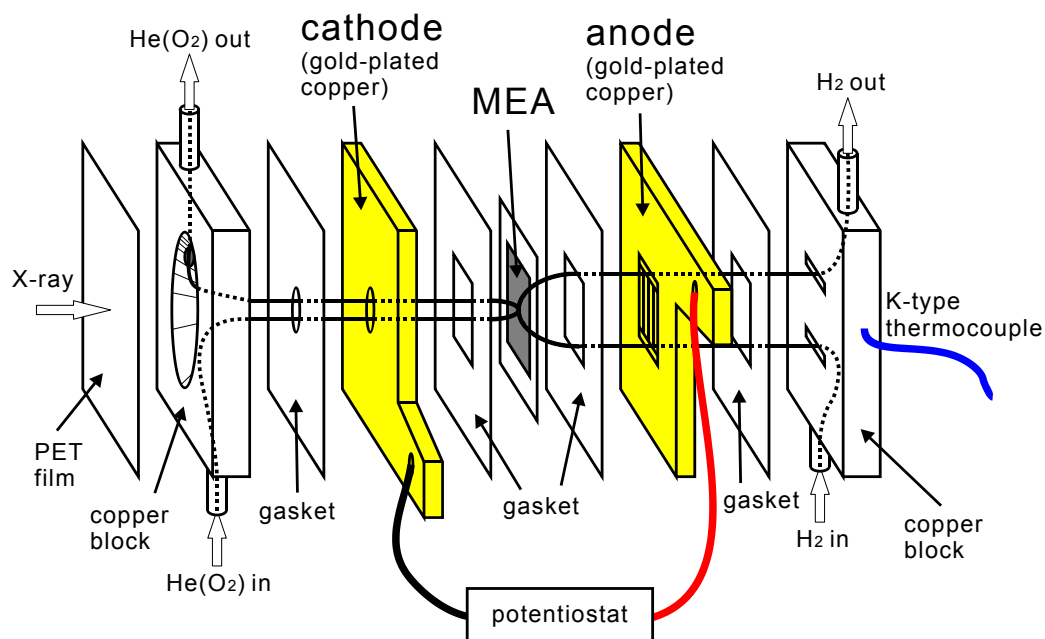


Fig. 3.2.2.1. *In situ* XAFS 測定用セルの構造図。図ではカソードの測定用の配管であり、アノードの測定の場合は配管と配線を入れ替える。

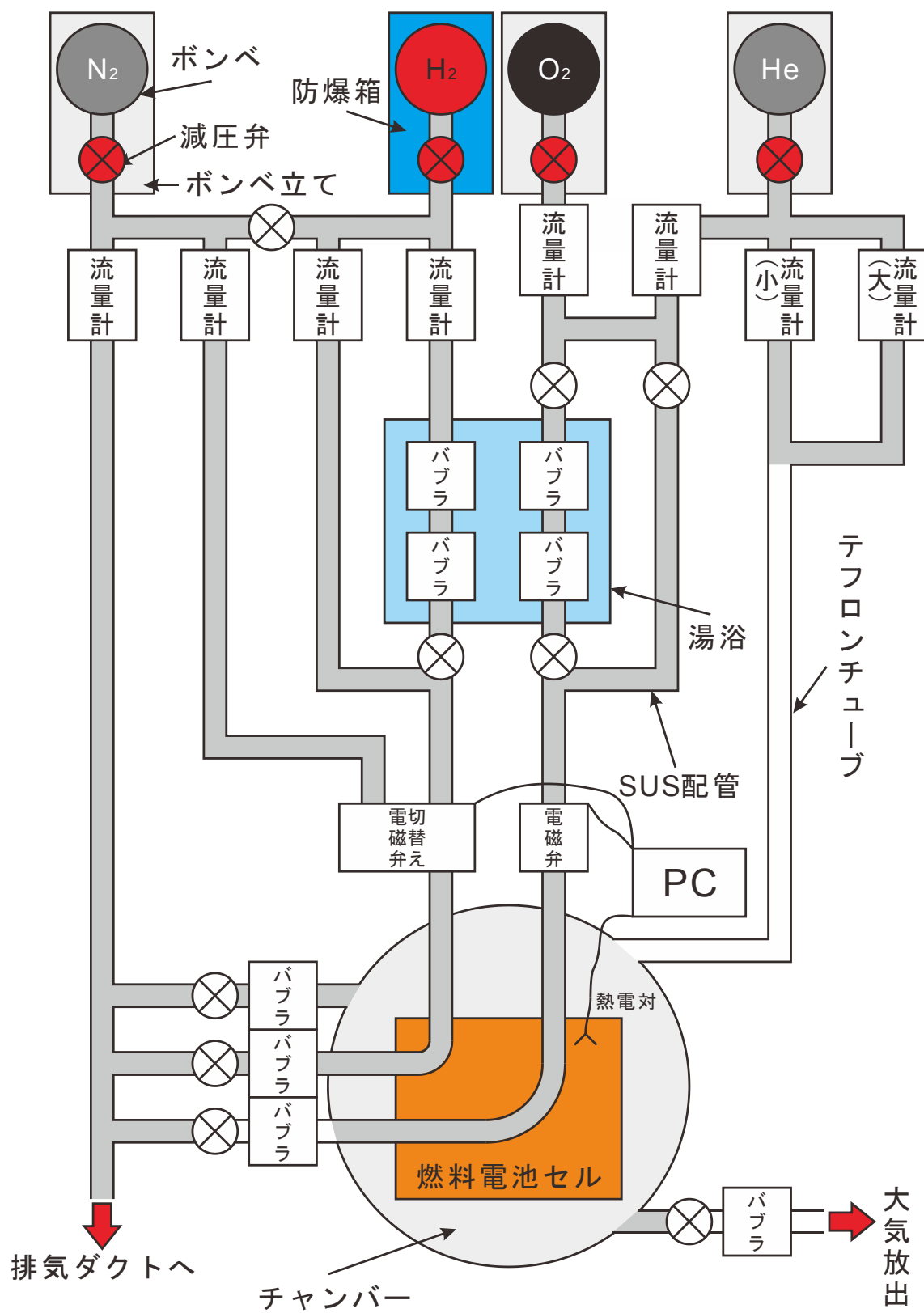


Fig. 3.2.2.2. ガスライン図.

3.2.3. 結果・考察

3.2.3.1. 酸素雰囲気における湿度変化の効果

O₂ ガス流下の PEFC 中の Nafion の S-K XANES スペクトルを Fig. 3.2.3.1 に示した. Fig. 3.2.3.1A では XANES 測定用のすり鉢状穴のある電極に H₂ を供給してアノードとし, 反対の電極に He(+O₂)を供給してカソードにした. Fig. 3.2.3.1B では供給するガスを逆にしてカソードの XANES を測定した.

まず, -0.2 V, He/H₂ (RH 70%)流下での慣らし運転時のスペクトルを黒で示した. また, このときの CV を Fig. 3.2.3.2 に示した. 掃引範囲は-0.05~1.0 V で走査速度は 50 mV/s であるが, 走査速度が大きかったため水素の吸脱着ピーク(0.2-0.4 V)がやや高電位に移動してしまった. 次に, カソードに O₂: He = 1: 4 の燃料ガスを導入して湿度を変化させる実験を行った. 初めの青スペクトルでは RH 70%, 緑スペクトルでは RH 0%, 2 度目の青スペクトルは乾燥から復帰後であるためやや低湿度 RH 37%で測定を行った. このときのセルの温度変化と開回路電圧を Fig. 3.2.3.3 に示した. 本実験では電流を流していないにもかかわらず, 開回路電圧に条件による変化が見られた. これは極乾燥により標準水素電極自体が正しく動作しなくなったためだと考えられる. 乾燥条件の領域(2)では徐々に見かけの起電力が低下したが, 湿潤に戻した(3)ではすぐに回復した. こうした現象自体は乾燥による伝導性の喪失には時間がかかるが, 湿潤による復活は短時間で起きるといふ報告と一致している^{[18]-[20]}.

さて, 3.1 節と異なり本実験で用いた MEA 中の Nafion の S-K XANES にはメインピーク(2480.5 eV)と肩構造(2482.9 eV)の他にプレエッジ領域の 2473.7 eV にピークが現れた. これはチオエーテル基と帰属され^{[28][29]}, 他の Nafion-212 を用いた研究では見られないことからカーボン担体 Vulcan XC-72 上のチオエーテルだと考えられる^{[1][26]}. カーボン担体をスルホン酸基やアミン基で修飾すると活性に影響があることが報告されており, 不純物チオエーテル基が多量に存在すると活性になんらかの影響を与える可能性がある^{[30][31]}. 一方で, Nafion のイオン交換容量は 1 mEq/g で MEA 中の Nafion/炭素の質量比は 1 未満であるため, S/C の mol 比は 1%にも満たないためほとんど影響はないと考えられる.

3.1 節に倣い, Fig. 3.2.3.1 のメインピークと肩構造の強度比をプロットしたものを Fig. 3.2.3.4 に示した. 乾燥条件では相対的に肩構造の強度が小さくなる様子が観察された. これは 3.1 節でスルホン酸基へのプロトンの吸脱着と帰属された現象であり, O₂ の存在はスルホン酸基の硫黄の電子状態に大きな影響を与えないことがわかった.

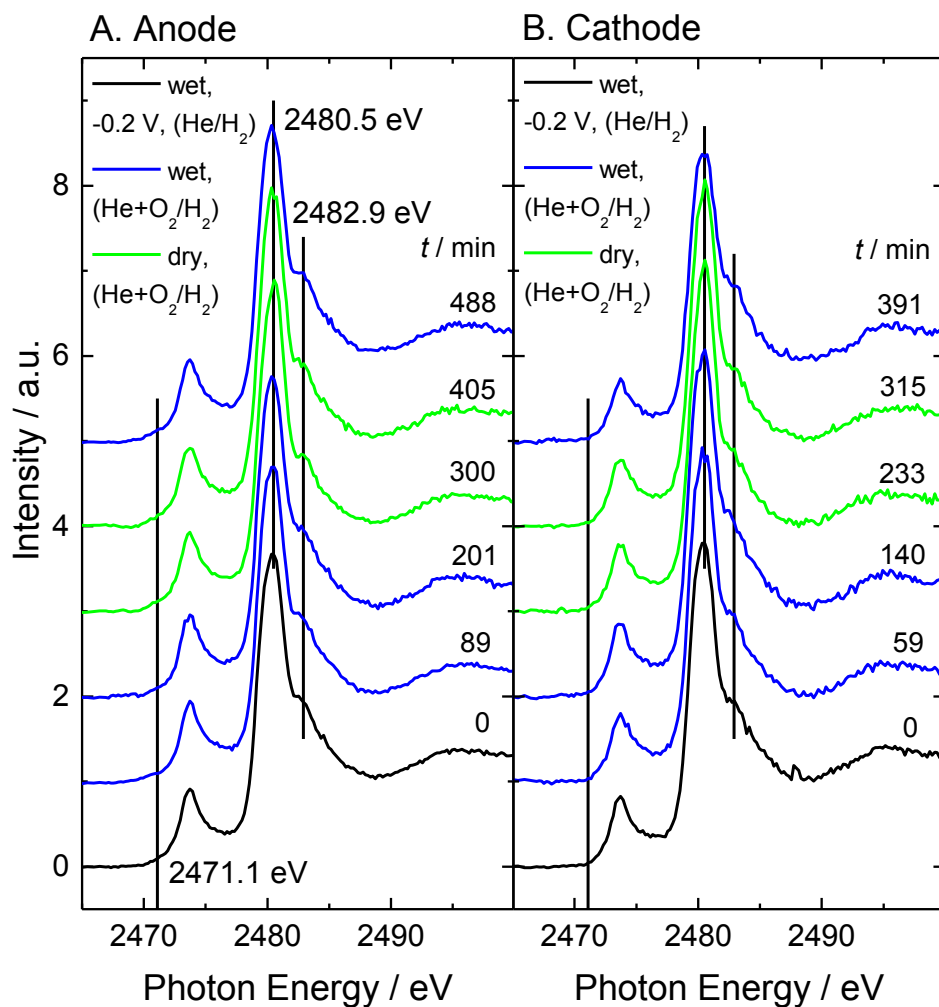


Fig. 3.2.3.1. ガス流下で電位と湿度を変えた PEFC の S-K XANES : (A) アノード, (B) カソード ; 黒スペクトル : -0.2 V, He/H₂ (RH 70%), 青スペクトル : He+O₂/H₂ (RH 70%), 緑スペクトル, He+O₂/H₂ (RH 0%). アノードの 488 分, カソードの 391 分の青スペクトルは乾燥から復帰後であるため低湿度(RH 37%). O₂: He = 1: 4. それぞれのスペクトルの測定時刻を右に示した. 縦線はそれぞれ白金吸着原子状硫黄(S_{ad}) (2471.1 eV), 不純物チオエーテル(2473.7 eV), Nafion のメインピーク(2480.5 eV), Nafion の肩構造(2482.9 eV).

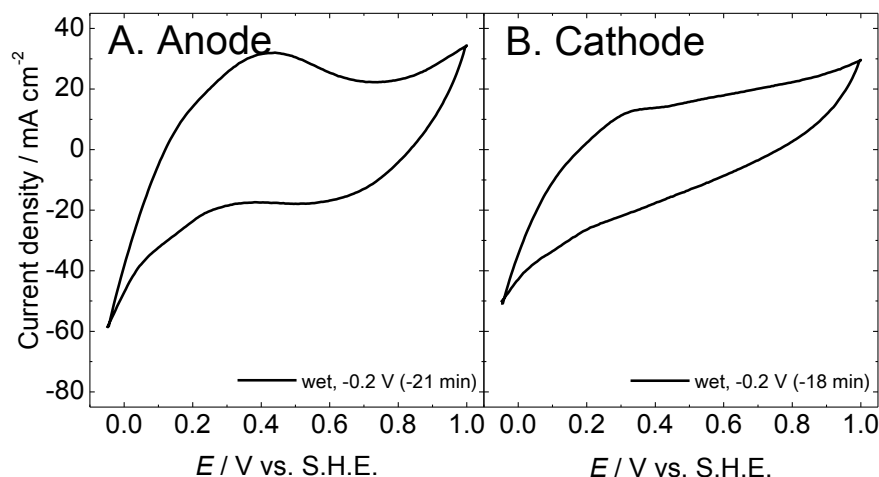


Fig. 3.2.3.2. 湿潤における MEA の CV : (A) アノードの S-K XANES 測定時, (B) カソードの S-K XANES 測定時. 掃引範囲は-0.05~1.0 V で走査速度は 50 mV/s. 時刻は Fig. 3.2.3.1 に準ずる.

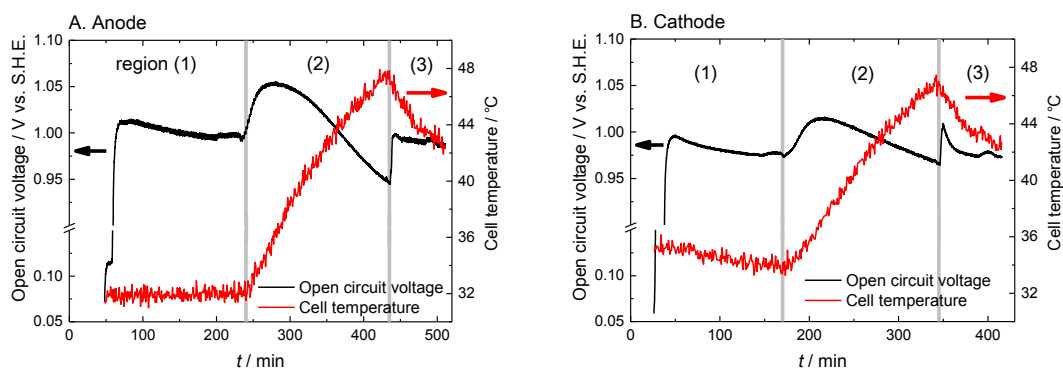


Fig. 3.2.3.3. He+O₂/H₂ ガス流下における PEFC の開回路電圧と温度の変化 : (A) アノードの S-K XANES 測定時, (B) カソードの S-K XANES 測定時. 測定条件 : (1)セルを加熱せずに湿潤 He+O₂/H₂ を供給, (2)セルを加熱して乾燥 He+O₂/H₂ を供給, (3)セルの加熱を止めて湿潤 He+O₂/H₂ を供給. 時刻は Fig. 3.2.3.1 に準ずる.

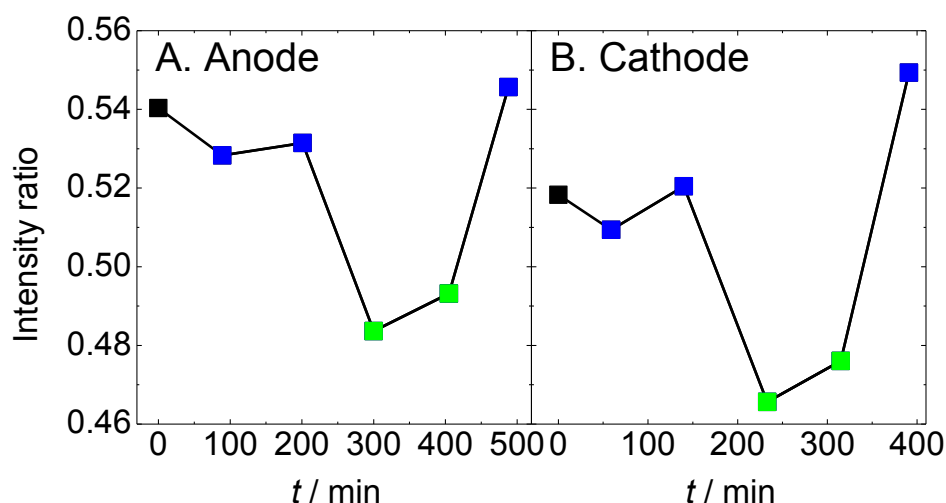


Fig. 3.2.3.4. メインピーク(2480.5 eV)に対する肩構造(2482.9 eV)の強度比. プロットの色は Fig. 3.2.3.1 に準ずる.

3.1 節の実験では乾燥によってカソードの白金触媒に原子状硫黄(2471.1 eV)が吸着する現象が観察された. 乾燥状態ではスルホン酸基が白金触媒に吸着しやすくなるが^[27], 詳しい分解機構は不明である.

Fig. 3.2.3.5 に Fig. 3.2.3.1 のプレッジ領域を拡大した図を示した. アノードでは1本目のスペクトルの時点で2471.1 eV 付近が上に凸になっているのに対して, カソードでは常に下に凸である. 湿潤状態での慣らし運転の時点でスルホン酸基が分解していることから, アノードでは乾燥による分解だけではなく H_2 による還元も起きることがわかった. 一方で, カソードは酸化雰囲気下であるため, 白金吸着硫黄の生成が抑制された. ここで Fig. 3.2.3.6 に 2471.1 eV と 2473.7 eV の強度変化をプロットしたものを示した. 2471.1 eV のプロットからもアノードでは初めからある程度の白金吸着硫黄の生成が見られ, 湿度に関係なく白金吸着硫黄が増加する様子が観察できる.

3.1 節の研究では白金吸着硫黄の硫黄源は Nafion のスルホン酸基のみだったが, 本実験ではカーボン担体上のチオエーテル基も候補である. しかし, Fig. 3.2.3.6A より白金吸着硫黄の増加に伴いチオエーテル基が減少するような傾向は見られなかった. また, Fig. 3.2.3.6B より湿潤 O_2 雰囲気下ではチオエーテル基の強度が安定しない様子が観察された. 単なる湿潤条件や乾燥 O_2 雰囲気下では起きないため, H_2O と O_2 の相乗効果だと考えられるが詳細は不明である.

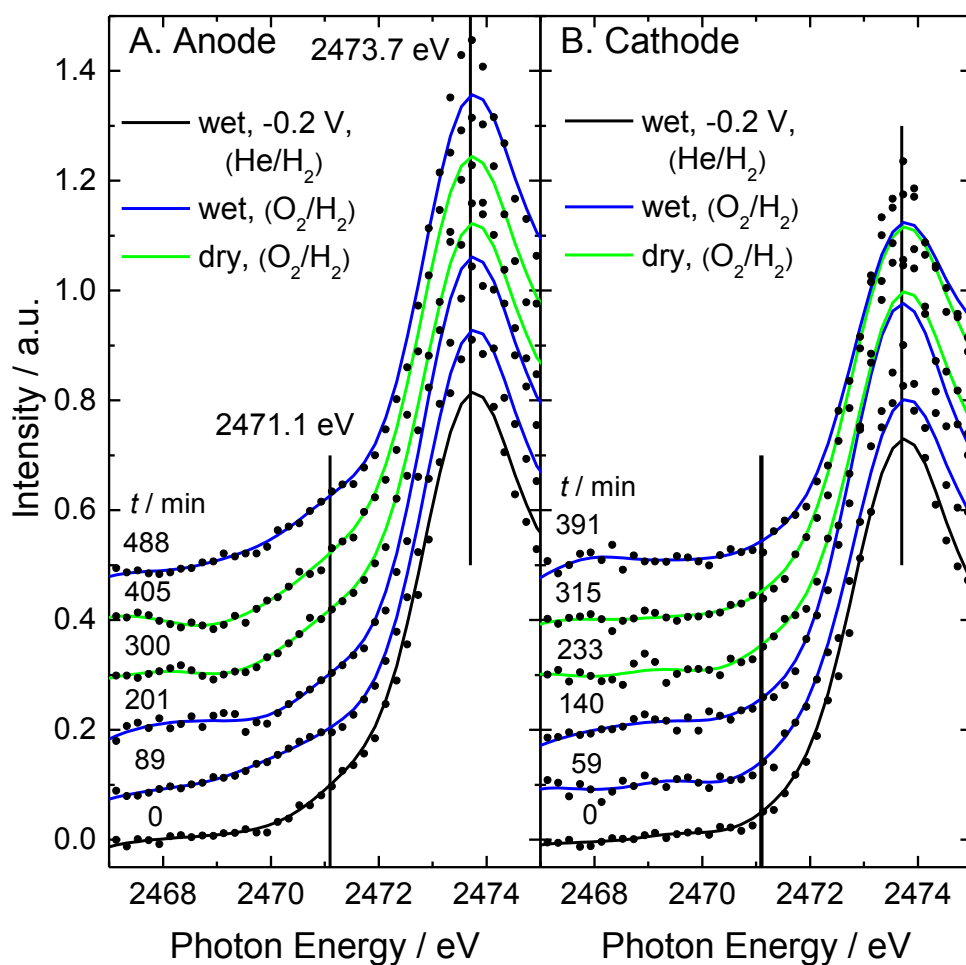


Fig. 3.2.3.5. Fig. 3.2.3.1 の S-K XANES の低エネルギー領域を拡大した図. 測定点と測定点を 5 点ごとにスムージングした曲線が示されている. 測定時刻を図右に示した. 縦線は白金吸着原子状硫黄のメインピーク(2471.1 eV)と不純物チオエーテル(2473.7 eV)である. プロットの色は Fig. 3.2.3.1 に準ずる.

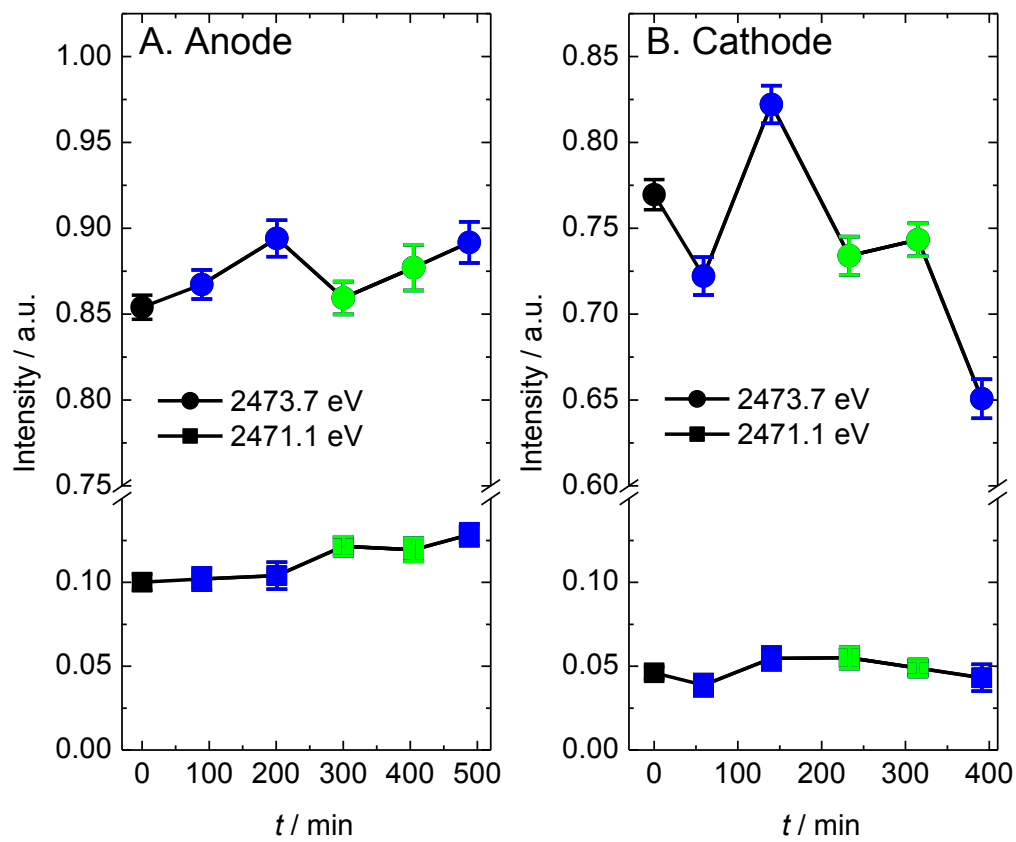


Fig. 3.2.3.6. Fig. 3.2.3.1 の S-K XANES の 2471.1 eV と 2473.7 eV の周囲 5 点の平均値をプロットしたもの．時刻と色は Fig. 3.2.3.1 に準ずる．

3.2.3.2. 白金吸着原子状硫黄に対する酸素ガスの効果

前項では、 O_2 雰囲気下での MEA 中の Nafion の化学状態の変化を観察した。その結果白金吸着硫黄の生成についてアノードとカソードで大きな違いがあることがわかった。そこで、本項では予め生成した白金吸着硫黄に対する O_2 ガスの効果について調べた。

導入ガスと湿度を変えた実験の S-K XANES を Fig. 3.2.3.7 に示した。まず、-0.2 V, He/H_2 (RH 70%) 流下で慣らし運転を行った(黒スペクトル)。次に、9 時間にわたり極乾燥状態に置いて白金吸着硫黄を生成した(赤スペクトル)。その後、乾燥状態のまま $O_2: He = 1: 4$ で O_2 ガスを導入し(緑スペクトル)、湿度を加えた後(RH 30%, 青スペクトル)酸素の供給を止めた(RH 35%, 黒スペクトル)。このときの CV と開回路電圧をそれぞれ Fig. 3.2.3.8, 3.2.3.9 に示した。CV より乾燥状態ではほぼ電流が流れなくなるが、湿潤状態に復帰させるとある程度電流が回復する様子が観察された。これは白金吸着硫黄の生成やその他劣化によるものである。Fig. 3.2.3.9 より O_2 を流し始めると起電力が発生し、供給ガスに湿度を加えると起電力が大きくなる様子が観察された。湿度による起電力の変化は電気化学反応によるものではなく、湿度によって標準水素電極であるアノードの電位自体がずれたためだと考えられる。Fig. 3.2.3.10 に Fig. 3.2.3.7 のメインピークと肩構造の強度比をプロットしたものを示した。赤よりも緑、黒よりも青のプロットの強度の方が大きい傾向があり、湿度条件が近くても O_2 を導入した方が相対的に肩構造の強度が大きいように思われる。しかし、同様の試みを行った Fig. 3.2.3.4 では観測されていないため、 O_2 の暴露が S-K XANES に与える影響はこの S/N のデータでは議論できない。

Fig. 3.2.3.11 に Fig. 3.2.3.7 の S-K XANES の低エネルギー領域を拡大した図を示した。また、2471.1 eV と 2473.7 eV の強度変化をプロットしたものを Fig. 3.2.3.6 に示した。乾燥中の赤スペクトルではアノードでもカソードでも白金吸着硫黄が増加傾向であることが分かる。カソードに O_2 を導入すると、カソードの白金吸着硫黄は酸化されて取り除かれることが分かった。HAXPES を用いた燃料電池のその場観察により酸化生成物は SO_3^{2-} や SO_4^{2-} であると報告されている^[32]。実 PEFC は大気中の SO_2 によって被毒されることが知られているが^{[1][26]}、湿潤環境で運転すれば容易に取り除かれることが解った。一方で、当然であるがアノードは O_2 の影響がないため触媒の被毒が蓄積し、いずれは活性にも影響を及ぼすと考えられる。

ここで、白金吸着硫黄(2471.1 eV)と不純物チオエーテル基(2473.7 eV)の強度変化について考察する。Fig. 3.2.3.11, 12A よりアノード測定の場合は白金吸着硫黄のピークの成長に従って不純物チオエーテル基のピーク強度の増大が観察された。また、B よりカソード測定の場合は青プロットを除いてチオエーテル基の強

度は一定であった。青プロットの強度が異常なのは先述のとおり H_2O と O_2 の相乗効果である。従って、前項と同様白金吸着硫黄の硫黄源はチオエーテルではないと考えられる。本研究ではカーボン担体内のチオエーテルの化学的性質の情報が得られなかったが、HAXPES を用いた燃料電池のその場観察により電位によってわずかに増減することが報告されている^[32]。

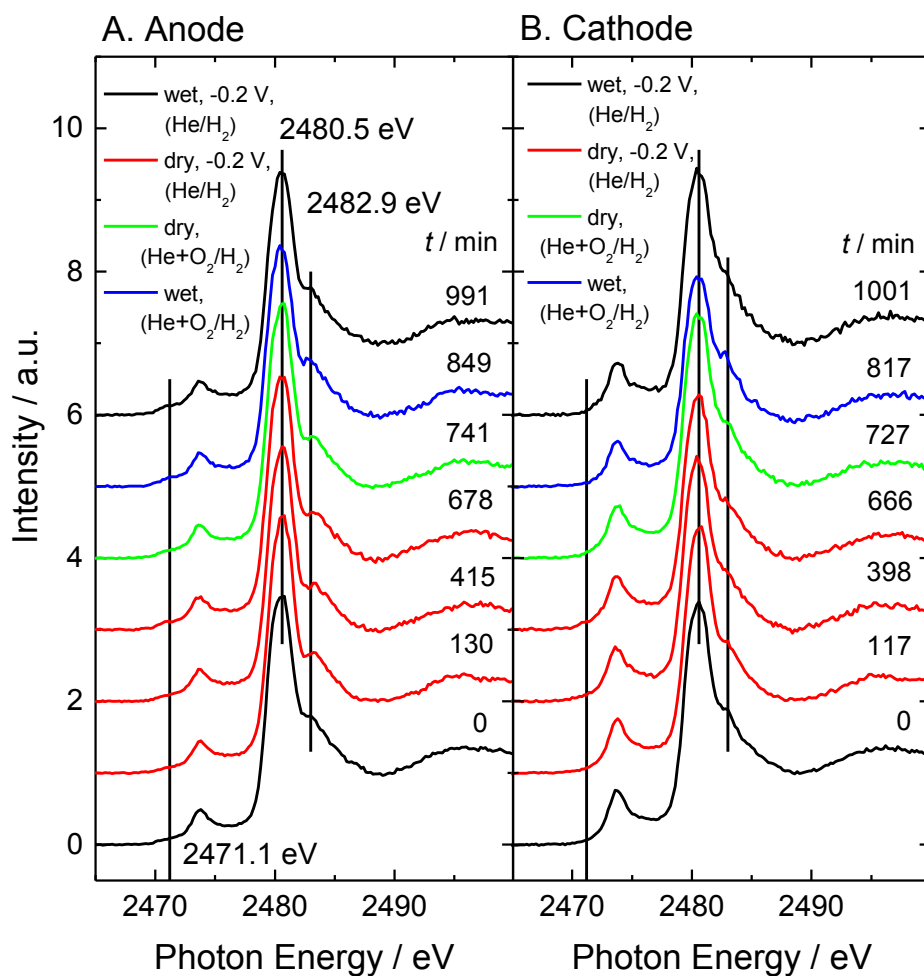


Fig. 3.2.3.7. ガス流下で電位と湿度を変えた PEFC の S-K XANES : (A) アノード, (B) カソード ; 黒スペクトル : -0.2 V, He/H_2 (RH 70%), 赤スペクトル : -0.2 V, He/H_2 (RH 0%), 緑スペクトル, $\text{He}+\text{O}_2/\text{H}_2$ (RH 0%), 青スペクトル : $\text{He}+\text{O}_2/\text{H}_2$ (RH 30%). アノードの 991 分, カソードの 1001 分の黒スペクトルは乾燥から復帰後であるため低湿度(RH 35%). O_2 : He = 1: 4. それぞれのスペクトルの測定時刻を右に示した. 縦線はそれぞれ白金吸着原子状硫黄(S_{ad}) (2471.1 eV), 不純物チオエーテル(2473.7 eV), Nafion のメインピーク(2480.5 eV), Nafion の肩構造(2482.9 eV).

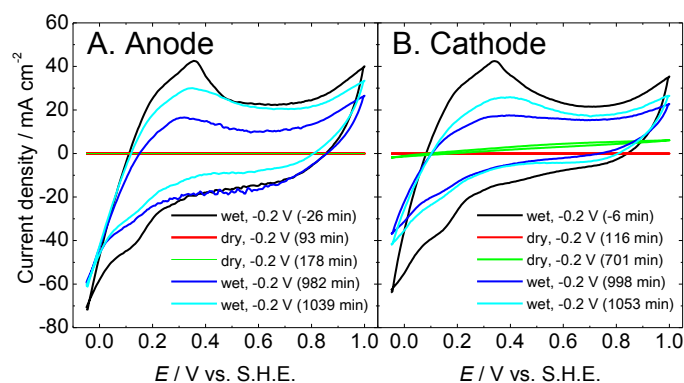


Fig. 3.2.3.8. 各条件における MEA の CV : (A) アノードの S-K XANES 測定時, (B) カソードの S-K XANES 測定時. 掃引範囲は-0.05~1.0 V で走査速度は 50 mV/s. 時刻は Fig. 3.2.3.7 に準ずる.

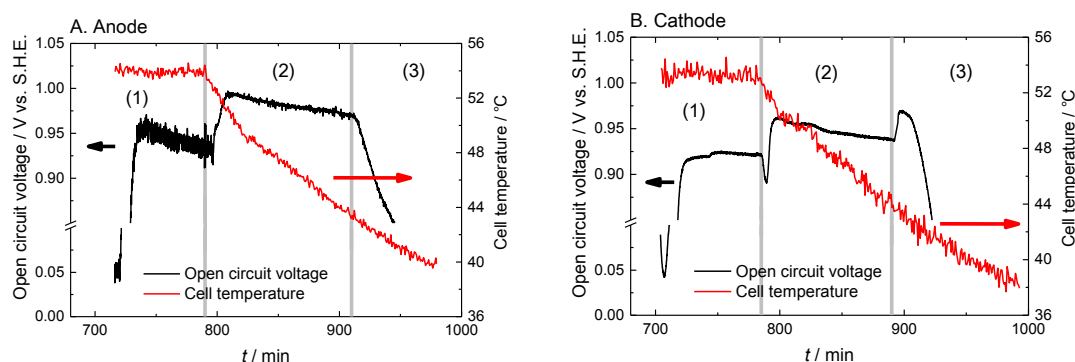


Fig. 3.2.3.9. He+O₂/H₂ ガス流下における PEFC の開回路電圧と温度の変化 : (A) アノードの S-K XANES 測定時, (B) カソードの S-K XANES 測定時. 測定条件 : (1)セルを加熱して乾燥 He+O₂/H₂ を供給, (2)セルの加熱を止めて湿潤 He+O₂/H₂ を供給, (3)セルの加熱をせず湿潤 He/H₂ を供給. 時刻は Fig. 3.2.3.7 に準ずる.

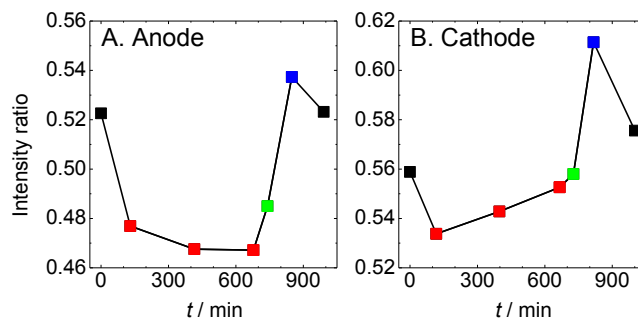


Fig. 3.2.3.10. メインピーク (2480.5 eV) に対する肩構造 (2482.9 eV) の強度比. プロットの色は Fig. 3.2.3.7 に準ずる.

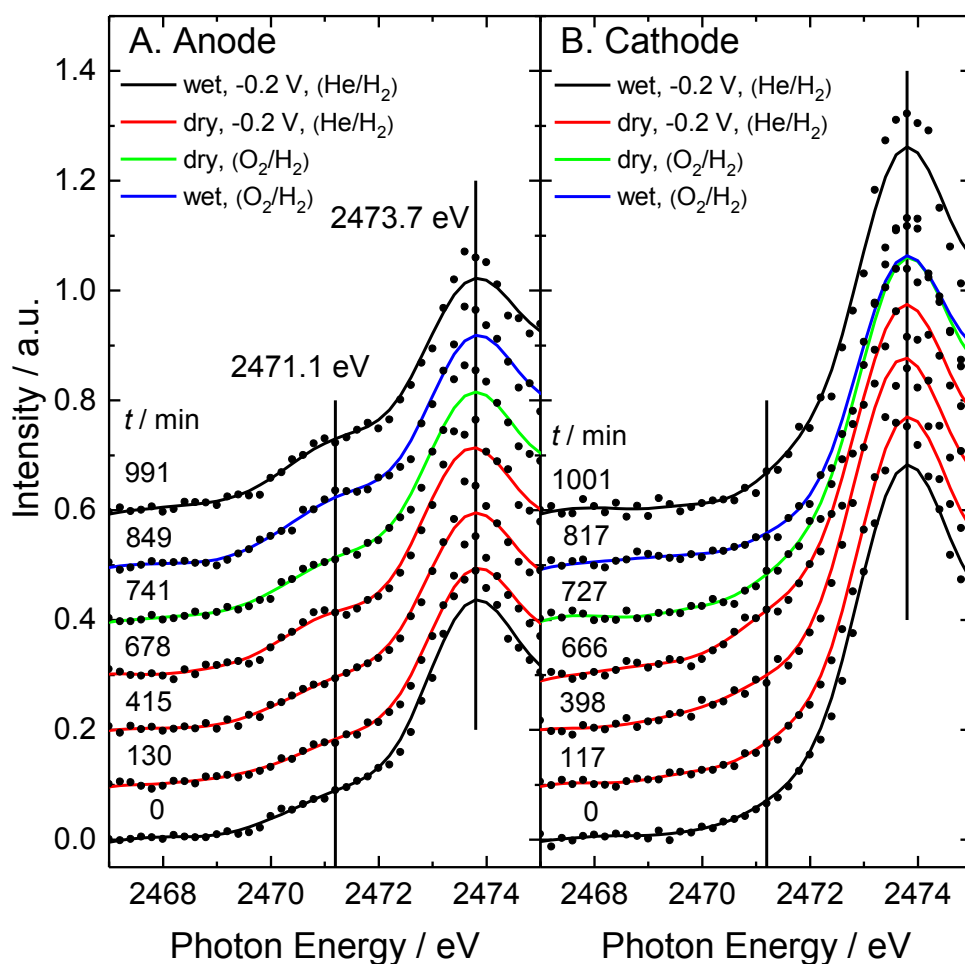


Fig. 3.2.3.11. Fig. 3.2.3.7 の S-K XANES の低エネルギー領域を拡大した図．測定点と測定点を 5 点ごとにスムージングした曲線が示されている．測定時刻を図右に示した．縦線は白金吸着原子状硫黄のメインピーク(2471.1 eV)と不純物チオエーテル(2473.7 eV)である．プロットの色は Fig. 3.2.3.7 に準ずる．

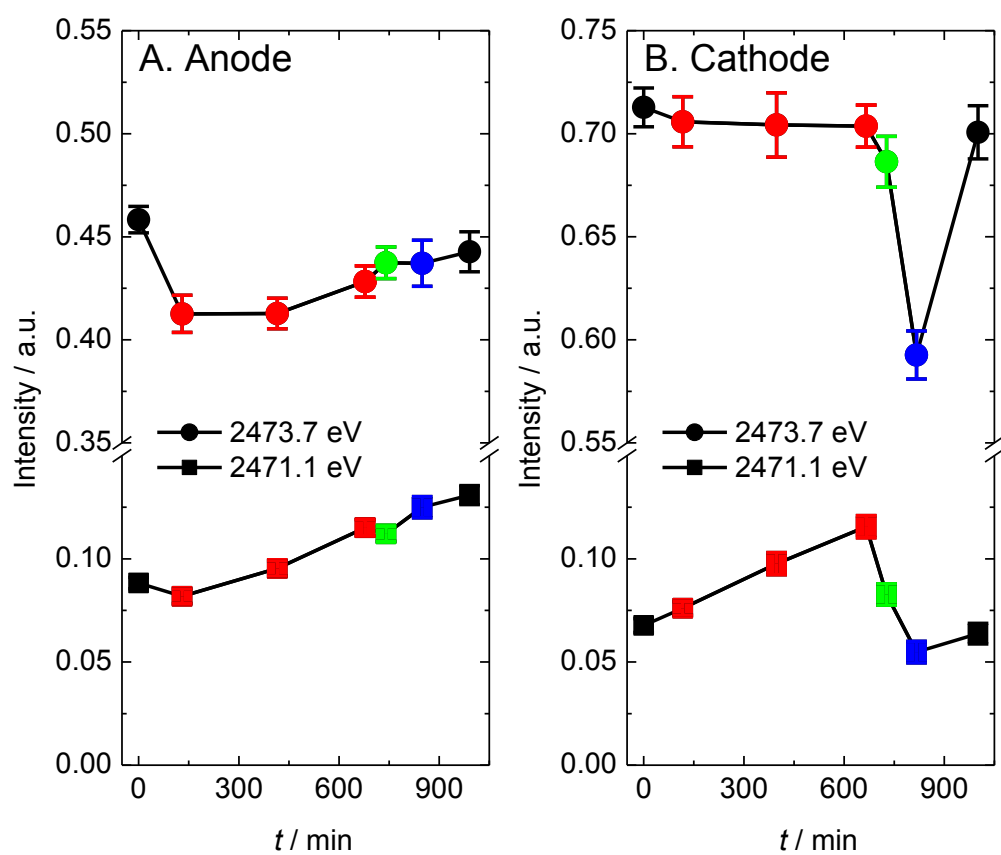
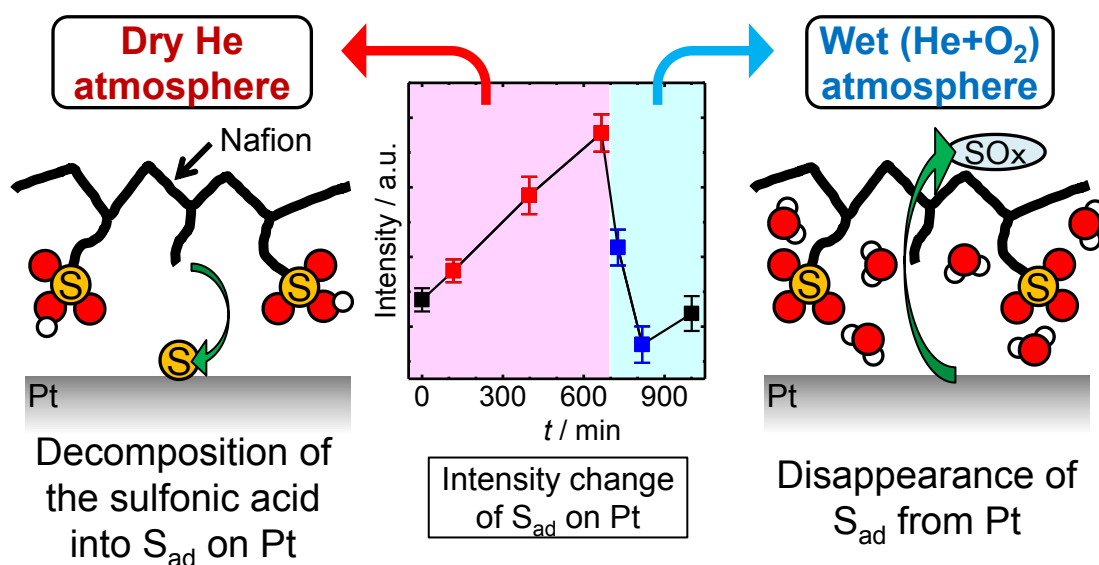


Fig. 3.2.3.12. Fig. 3.2.3.7 の S-K XANES の 2471.1 eV と 2473.7 eV の周囲 5 点の平均値をプロットしたもの。時刻と色は Fig. 3.2.3.7 に準ずる。

3.2.4. 結論

チャンバーと電極を絶縁させた S-K XANES 測定用燃料電池セルを開発し、 O_2 雰囲気下での湿度による Nafion の化学状態の変化を観察した。まず、 $He+O_2$ (カソード)/ H_2 (アノード)流下において湿度を変える実験を行い、 O_2 ガスがスルホン酸へのプロトンの吸脱着に影響を与えないことを確認した。また、アノードでは湿度によらず白金吸着硫黄が生成することを明らかにした。次に、白金吸着硫黄に対する O_2 ガスの影響を調べた。カソードでは酸化雰囲気によって白金吸着硫黄は速やかに取り除かれた。一方で、アノードでは蓄積し続けることがわかり、触媒表面積の減少による活性の低下が示唆された。

一方で、実際に発電して *in situ* 測定を行うためには生成した水の除去が必要であることがわかった。発生した水滴が MEA 上に表面張力で留まり、X 線を減衰・散乱させると共に MEA を膨潤させてクロスリークを引き起こす。発電条件で Pt-L_{III} XAFS を測定しているグループでは空気の流量を増やして発生した水を吹き飛ばす方針を取っている^[23]。このようなガスラインシステムを構築するには、陽圧でガスを送り込むポンプや燃料ガスの回収再利用機構など抜本的なシステム改変が必要である。



[参考文献 3]

- [1] Baturina, O. A.; Gould, B. D.; Korovina, A.; Garsany, Y.; Stroman, R.; Northrup, P. *A. Langmuir* **2011**, *27*, 14930-14939.
- [2] Triguero, L.; Pettersson, L. G. M.; Ågren, H. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8097-8110.
- [3] Risberg, E. D.; Eriksson, L.; Mink, J.; Pettersson, L. G. M.; Skripkin, M. Yu.; Sandströlm, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8332-8348.
- [4] Hermann, K.; Pettersson, L. G. M.; Casida, M. E.; Daul, C.; Goursot, A.; Koester, A.; Proynov, E.; St-Amant, A.; Salahub, D. R. Contributing authors: Carravetta, V.; Duarte, H.; Friedrich, C.; Godbout, N.; Gruber, M.; Guan, J.; Jamorski, C.; Leboeuf, M.; Leetmaa, M.; Nyberg, M.; Patchkovskii, S.; Pedocchi, L.; Sim, F.; Triguero, L.; Vela, A. *StoBe-deMon*, version 3.3; Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft: Berlin, Germany, 2014.
- [5] Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Prange, M. P.; Sorini, A. P.; Takimoto, Y.; Vila, F. D. *Comptes Rendus Physique* **2009**, *10*, 548-559.
- [6] Laporta, M.; Pegoraro, M.; Zanderighi, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4619-4628.
- [7] (a) Iwai, Y.; Yamanishi, T.; Nishi, M.; Yagi, T.; Tamada, M. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2005**, *42*, 636-642. (b) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M.; Yamanishi, T. *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 249-255. (c) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M.; Isobe, K.; Yamanishi, T. *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, *79*, 46-51. (d) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M. *J. Membr. Sci.* **2011**, *369*, 397-403. (e) Iwai, Y.; Sato, K.; Yamanishi, T. *Fusion Eng. Des.* **2014**, *89*, 1534-1538.
- [8] Schulze, M.; Lorenz, M.; Wagner, N.; Gülzow, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *365*, 106-113.
- [9] He, Q.; Chen, J.; Keffer, D. J.; Joy, D. C. *Scanning* **2014**, *36*, 338-346.
- [10] Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8414-8422.
- [11] Ahmed, M.; Morgan, D.; Attard, G. A.; Wright, E.; Thompsett, D.; Sharman, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17020-17027.
- [12] Hanawa, H.; Kunimatsu, K.; Watanabe, M.; Uchida, H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21401-21406.
- [13] Masuda, T.; Fukumitsu, H.; Kondo, T.; Naohara, H.; Tamura, K.; Sakata, O.; Uosaki, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12168-12171.
- [14] Masuda, T.; Ikeda, K.; Uosaki, K. *Langmuir* **2013**, *29*, 2420-2426.
- [15] Masuda, T.; Sonsudin, F.; Singh, P. R.; Naohara, H.; Uosaki, K. *J. Phys. Chem. C*

2013, *117*, 15704-15709.

- [16] Wakai, C.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7581-7587.
- [17] Cui, Y.; Harada, Y.; Hatanaka, T.; Nakamura, N.; Ando, M.; Yoshida, T.; Ikenaga, E.; Ishii, K.; Matsumura, D.; Li, R.; Oshima, M. *ECS Trans.* **2016**, *72* (8), 131-136.
- [18] Kanimatsu, K.; Bae, B.; Miyatake, K.; Uchida, H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4315-4321.
- [19] Yan, L.; Balbuena, P. B.; Seminario, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4574-4581.
- [20] Shimoaka, T.; Wakai, C.; Sakabe, T.; Yamazaki, S.; Hasegawa, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8843-8849.
- [21] Tada, M.; Murata, S.; Asakoka, T.; Hiroshima, K.; Okumura, K.; Tanida, H.; Uruga, T.; Nakanishi, H.; Matsumoto, S.; Inada, Y.; Nomura, M.; Iwasawa, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4310-4315.
- [22] Ishiguro, N.; Kityakarn, S.; Sekizawa, O.; Uruga, T.; Sasabe, T.; Nagasawa, K.; Yokoyama, T.; Tada, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15874-15883.
- [23] Sekizawa, O.; Uruga, T.; Higashi, K.; Kaneko, T.; Yoshida, Y.; Sakata, T.; Iwasawa, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3631-3636.
- [24] Matsui, H.; Maejima, N.; Ishiguro, N.; Tan, Y.; Uruga, T.; Sekizawa, O.; Sakata, T.; Tada, M. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 1-14.
- [25] Vijayakumar, M.; Govind, N.; Li, B.; Wei, X.; Nie, Z.; Thevuthasan, S.; Sprengle, V.; Wang, W. *Front. Energy Res.* **2015**, *3*:10.
- [26] Baturina, O. A.; Goulda, B. D.; Northrupb, P. A.; Swider-Lyons, K. E. *Catal. Today* **2013**, *205*, 106-110.
- [27] Kodama, K.; Jinnouchi, R.; Suzuki, T.; Murata, H.; Hatanaka, T.; Morimoto, Y. *Electrochem. Commun.* **2013**, *36*, 26-28.
- [28] Prietzel, J.; Thieme, J.; Neuhäusler, U.; Ssusiini, J.; Kögel-Knabner, I. *Eur. J. Soil Sci.* **2003**, *54*, 423-433.
- [29] Orthous-Daunay, F.-R.; Quirico, E.; Lemelle, L.; Beck, P.; deAndrade, V.; Simionovici, A.; Derenne, S. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2010**, *300*, 321-328.
- [30] Andersen, S. M. *Appl. Catal. B* **2016**, *181*, 146-155.
- [31] Yang, F.; Xin, L.; Uzunoglu, A.; Qiu, Y.; Stanciu, L.; Ilavsky, J.; Li, W.; Xie, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6530-6538.
- [32] Yu, L.; Takagi, Y.; Nakamura, T.; Sakata, T.; Uruga, T.; Tada, M.; Iwasawa, Y.; Masaoka, S.; Yokoyama, T. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 603-611.

第4章 エチレンのエポキシ化反応条件下における

Ag(111)単結晶モデル触媒上の含酸素種の研究

4.1. はじめに

本研究では硫黄や塩素などの不純物が存在しない表面で、 $BE = 530 \text{ eV}$ の酸素種(以後先行文献に従い求電子酸素と呼称する^{[1]-[4]})が存在しうるのかを探索し、その酸素種の化学状態の解明を試みた。

そのために、私が所属する研究室が所有する NAP-XPS 装置でオージェ電子収量 NEXAFS が測定できるように改造を施した。同じ装置で XPS と NEXAFS の測定を同時に行うことで、多角的な表面元素の化学状態分析を企図した。

4.2. オージェ電子収量 NEXAFS 測定システムの開発

高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)の BL-13B に設置された当研究室が保有する NAP-XPS 装置(Fig. 2.2.4)上で NEXAFS を測定できるプログラムを作成した^[5]。開発したシステムの全体図を Fig. 4.2.1 に示した。測定用 PC を用いて分光器を制御して入射エネルギーを掃引しながら、NAP-XPS 装置のアナライザーで酸素 *KLL* オージェを積算することでスペクトルを得る。また、可変偏光ビームラインであるため、2.2.1 項で説明したように吸着分子の廃坑生の情報を得ることができる。

このとき 2.2 節で示した XPS の式に再び着目する必要がある。

$$E_B = h\nu - E_{Kin} - \phi \quad (4.2.1)$$

一般的な XPS 測定では入射光のエネルギー $h\nu$ を固定し、観測する運動エネルギー E_{Kin} を変えていくことでスペクトルを得る。一方で、オージェ電子収量 NEXAFS では E_{Kin} を固定して $h\nu$ を掃引するため結局は XPS も測定されてしまう。酸素を例にとると $h\nu$ の掃引範囲は $520 \sim 560 \text{ eV}$ 程度必要であり、典型的な *KLL* オージェのピーク位置は $E_{Kin} = 510 \text{ eV}$ である。従って、束縛エネルギー $E_B = 10 \sim 50 \text{ eV}$ の XPS を測定することになる。ここで銀の XPS の低 E_B 部分を拡大した Fig. 4.2.2 を見ると、丁度 $E_B = 10 \sim 50 \text{ eV}$ だけ構造を持たないことがわかる。しかし、酸素 *KLL* オージェも構造を持ち、ガスと酸化物などでは E_{Kin} が異なる。そこで、XPS をなるべく回避しながら積算する E_{Kin} を選択する必要がある。

積算する範囲を決定するために、清浄表面、カーボネート表面、表面酸化物(求核酸素)の酸素 *KLL* オージェスペクトルを測定した(Fig. 4.2.3)。ガス導入後に共通した(1)(2)の構造は O_2 ガス由来と帰属された^[6]。B に現れた(3)はカーボネート^[7]、C の(4)(5)は銀酸化物とそれぞれ帰属された^[8]。求電子酸素がどのような化学

状態かは不明であるが表面種であることから(3)～(5)近辺にピークを持つと仮定し、エネルギーを掃引しながらオージェスペクトルを測定するプログラムを開発した。積算範囲が広いと1本のNEXAFSの測定に1時間以上かかり実用的でないため、積算範囲を $E_K=514\sim516\text{ eV}$ に決定した。清浄Ag(111)のO-K NEXAFSを測定して得られたスペクトルを入射光のプロファイル I_0 と見なし、なんらかの表面種が存在するスペクトル I を I_0 で割ることでスペクトルを得た。さらに、 O_2 ガスの π^* 軌道のピークを531.1 eVとすることで横軸補正を行い^[9]、550 eVの強度が1になるように規格化をした。

しかし、ここで水平偏光のNEXAFSの I_0 に問題があることがわかった。Fig. 4.2.4に積算範囲を変えた I_0 を示した。ビームラインの分光器の特性により520 eVにピークを持つX線が入射してきており、予測ではFig. 4.2.2のXPSの構造のみが重なって見えるはずであった。しかし、使用したビームラインの分光器に高調波の影響を排除する仕組みがなかったため、高調波由来のXPSが観測されてしまった。高調波と基本波由来のXPSの帰属を図中には括弧の有無で区別して示し、Table 4.2.1に数値で示した。また、水平偏光のみでこのような現象が見られたのは、光電子は励起X線の偏光方向に放出されやすいためである。従って、以下の実験におけるO-K NEXAFSスペクトルは544 eVに構造を持つ I_0 で規格化したため、周辺の構造に歪みが生じてしまった。

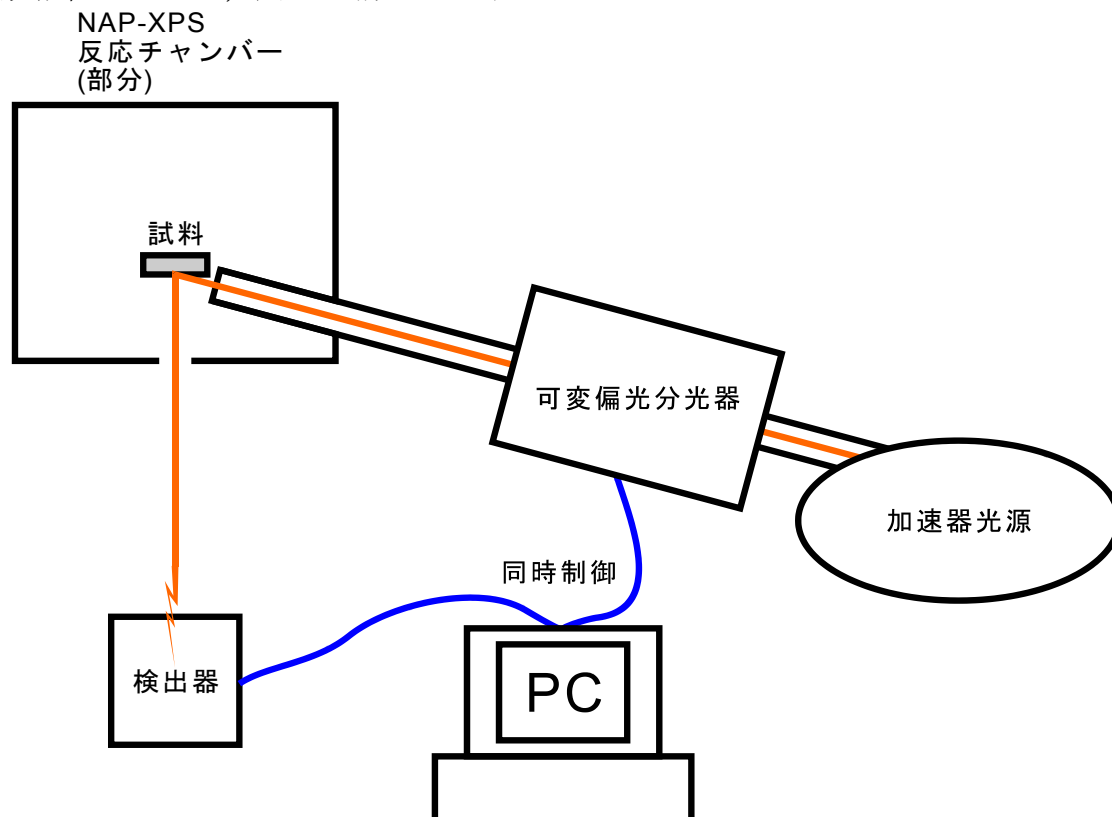


Fig. 4.2.1. NEXAFS 測定機構の概念図.

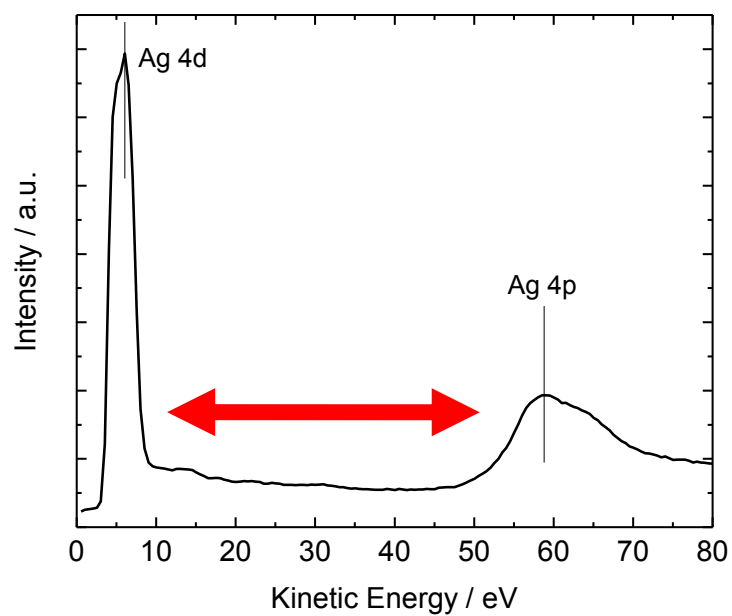


Fig. 4.2.2. $h\nu = 630$ eV で測定した清浄 Ag(111)の XPS を運動エネルギー表示にしたもの.

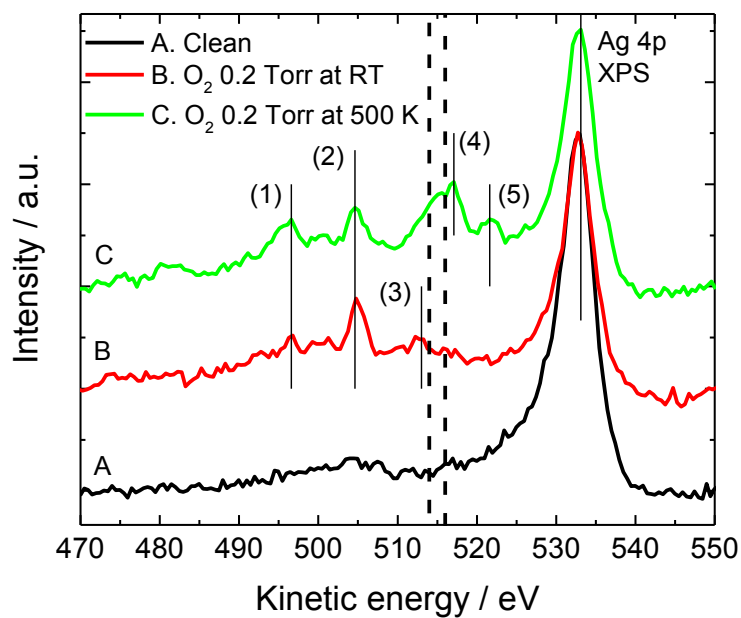


Fig. 4.2.3. $h\nu = 630$ eV で測定した Ag(111)の O KLL オージェ : A. クリーン, B. 室温 O_2 0.2 Torr, C. 500 K O_2 0.2 Torr.

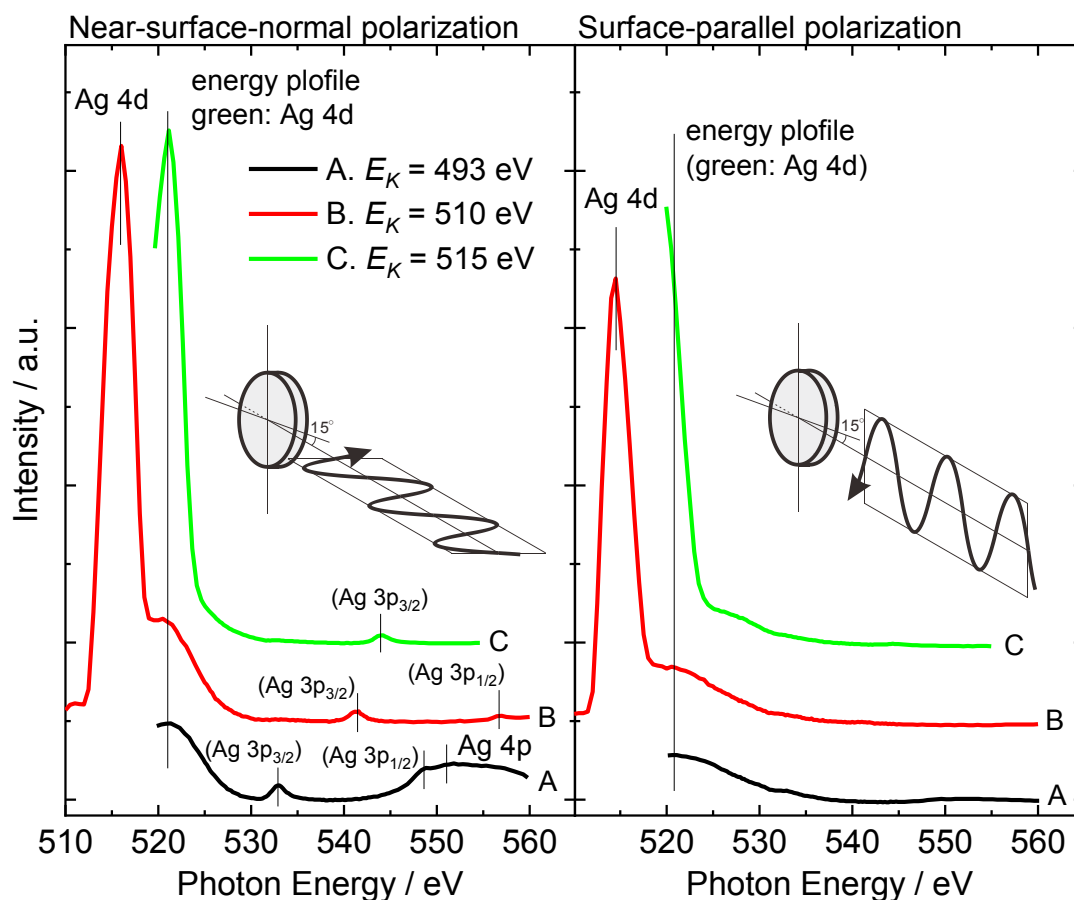


Fig. 4.2.4. 積算する運動エネルギーを変えた清浄 Ag(111)のオージェ電子収量 NEXAFS (I_0) : A. $E_{Kin} = 492 \sim 494$ eV, B. $E_{Kin} = 509 \sim 511$ eV, C. $E_{Kin} = 514 \sim 516$ eV. 括弧なしの XPS の帰属は基本波による励起で、括弧入りは高調波によるもの。

Table 4.2.1. 高調波の影響の検証. E_B への変換(eV)の中で薄墨でないほうの数値を帰属の根拠とした。

E_{Kin} の積算範囲(eV)	ピーク位置(eV)	E_B への変換(eV)		帰属
		基本波	高調波	
492～494	533	40	573	Ag 3p _{3/2}
	548	55	603	Ag 3p _{1/2}
	551	58	609	Ag 4p
509～511	516	6	522	Ag 4d
	542	32	574	Ag 3p _{3/2}
	557	47	604	Ag 3p _{1/2}
514～516	521	6	527	Ag 4d
	544	29	573	Ag 3p _{3/2}

4.3. 実験

当研究室が保有する NAP-XPS 装置を用いて全ての実験を行った(Fig. 2.2.4)^[5]. 室温の Ar^+ スパッタリング ($P_{\text{Ar}} = 5.0 \times 10^{-7}$ Torr, 1 keV)と超高真空アニーリング (~870 K), 準大気圧酸素処理($P_{\text{O}_2} = 0.3$ Torr, 520 K)を繰り返すことで Ag(111)単結晶(SPL, 10 mmφ × 1.5 mm, 99.9999% purity)表面の硫黄と塩素を除去した. 表面の清浄は XPS と低速電子線回折(low energy electron diffraction, LEED)により確認された. O_2 (Taiyo Nippon Sanso Corp., 99.99995%)とエチレン(Takachiho chemical industrial Co., Ltd, 99.99%)はバリアブルリークバルブと真空計を用いて圧力を制御して測定チャンバーに導入した.

XPS 測定のための X 線のエネルギーは, 最表面の情報を得るために光電子運動エネルギーが 100 eV 程度となるように選択した. 具体的には O 1s 630 eV, Ag 3d_{5/2} 470 eV, C 1s 380 eV である. S 2p と Cl 2p の場合は酸素と同時に測定したことと, より深い不純物の情報を得るために 630 eV の X 線を用いて測定した. XPS の横軸は銀のフェルミエネルギーで補正し, 縦軸は Ag 3d_{5/2} の総面積が 1 になるように規格化した. 全てのスペクトルに線形バックグラウンドを引き, Gaussian-Lorentzian 関数を用いてフィッティングを行った.

QMS による質量分析に用いた質量数は C_2H_4 ($m/e = 28$), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ($m/e = 43$), CO_2 ($m/e = 44$)である. 二酸化炭素と EO は共に質量数が 44 であるため通常質量分析計では区別できない. 選択率が小さいことから質量数 44 は全て二酸化炭素の信号と見なせる. また, 伝統的には EO の検出には EO の分解物の質量数 29 が用いられるが, 質量数 29 は ^{13}C が含まれたエチレンによる寄与が無視できない^[4]. そこで, 先行研究に基づき質量数 43 の測定によって EO の検出を試みた^[4].

4.4. 結果・考察

4.4.1. Ag(111)上での求核酸素と求電子酸素の作り分け

Fig. 4.4.1 に様々な条件下で硫黄と塩素を含まない Ag(111)表面について得られた XPS を示す. まず, Fig. 4.4.1(a)に示すように Ag(111)表面の清浄を確認した. 次に, 室温で 0.2 Torr の O_2 を導入すると, O 1s では 530.1, 530.8 eV, C 1s では 287.4, 288.1 eV にピークが現れた(Fig. 4.4.1(b)). 先行研究でも類似の条件下で銀表面上に同様のピークが観察されており, 準大気圧処理により表面偏析した銀溶存炭素あるいはチャンバー壁から脱離した CO 由来のカーボネートと帰属した^{[10][11]}. 炭素の 288.1 と 287.4 eV のピークはカーボネートの配向によるピーク分裂と考えられる. 288.1 eV のピークは表面平行のカーボネートであることが報告されており^[12], 287.4 eV のピークは立ち上がったカーボネートと考えられるが詳しい検討は次の項で O-K NEXAFS を用いて議論する. 一方で, カーボネートの酸素のピーク分裂は共鳴や共吸着物の影響があり, 個別のピークの化学状態を帰属することは難しい. また, Ag 3d_{5/2} の弱酸化ピークの BE からカーボネートが 0.14 モノレイヤー(ML)程度の被覆率で吸着していることが分かった^[12]. 一般に, XPS では酸化物のピークは高エネルギー側に現れるが, 銀は 3d 軌道が閉殻であることによる遮蔽効果により逆に酸化物のピークが低エネルギー側に現れることが知られている^[13]. 次に, 0.2 Torr O_2 下で 500 K に加熱するとカーボネートのピークは消失し, O 1s 528.3 eV と Ag 3d_{5/2} 367.7 eV より求核酸素の生成が確認された(Fig. 4.4.1(c))^{[14][15]}. O 1s の 529.0 eV のピークは文献よりバルク溶存酸素と帰属したが^[14], 530.0 eV のブロードなピーク帰属は不明である.

この表面に C_2H_4 0.04 Torr を導入すると求核酸素は消失し, 硫黄フリーの銀表面上に O 1s に 530.3 eV, C 1s に 288.1 eV のピークが現れた(Fig. 4.4.1(d)). この条件は銀触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応の活性条件である^{[1][4]}. C_2H_4 と O_2 雰囲気下 500 K で現れたこの化学種を先行研究に基づいて求電子酸素と呼称する. 先行研究と異なり硫黄フリーでも BE = 530 eV の酸素種が生成することが示された^[3]. 288.1 eV に現れた C_x と名づけたピークは先行研究では EO ガスと帰属されていた^[2]. まず, C_x が EO ガスに由来するなら対応するピークが O 1s の領域に現れるはずである. Fig. 4.4.2 に O 1s を高エネルギーまで測定した XPS を示す. Ag(110)に吸着した EO の場合 O 1s では 533.2 eV, C 1s では 286.8 eV にピークが現れる^[16]. 気相の場合やや高エネルギーにピークが現れるはずであるが, 分圧を変化させてもそれらしいピークは現れなかった. 次に, Fig. 4.4.1 と同様の圧力条件で質量分析を行った Fig. 4.4.3 を示す. 転換率は 1 %で選択率も 2 %程度であるため, EO の収率に至っては 0.02 %程度である. 銀単結晶を用いたエ

チレンのエポキシ化反応の活性はこの程度であり、特別小さい値ではない^[4]。これらより Fig. 4.4.1(d)の C_x を EO ガスと帰属することが難しいことが分かった。

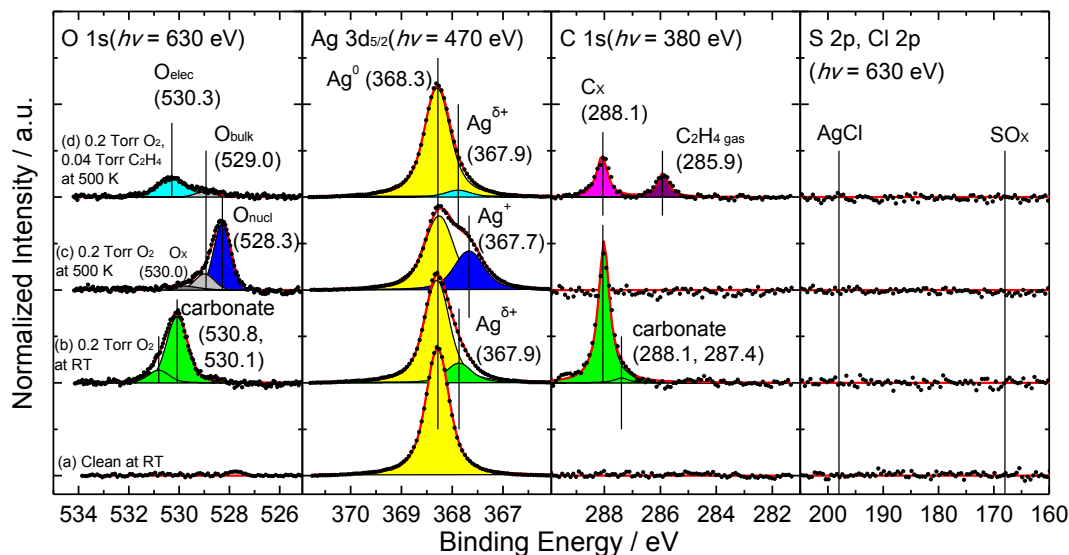


Fig. 4.4.1. Ag(111)を用いて以下の条件で測定された O 1s, Ag 3d_{5/2}, C 1s, S 2p, Cl 2p の XPS : (a) 室温クリーン表面, (b) 室温 0.2 Torr O₂, (c) 500 K, 0.2 Torr O₂, (d) 500 K, 0.04 Torr C₂H₄, 0.2 Torr O₂.

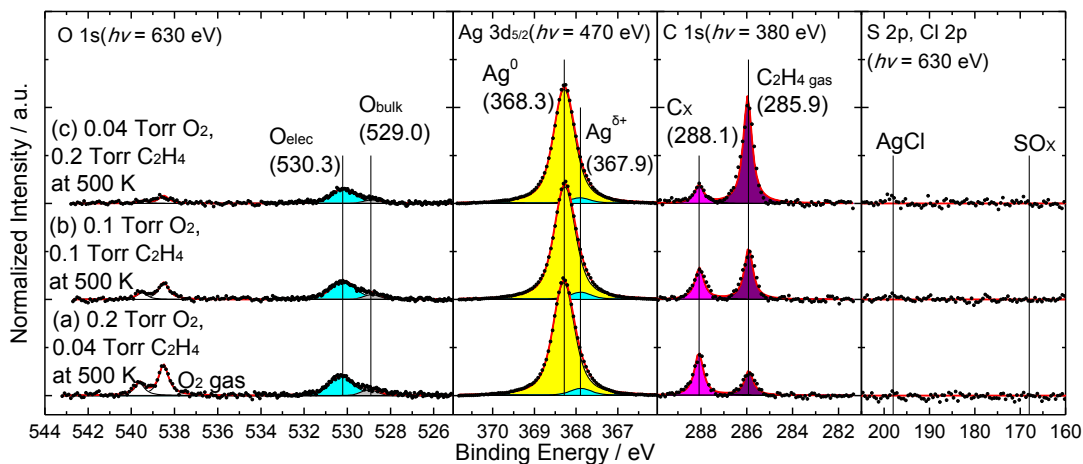


Fig. 4.4.2. Ag(111)を用いて以下の条件で測定された高エネルギーまで測定した O 1s, Ag 3d_{5/2}, C 1s, S 2p, Cl 2p の XPS : (a) 500 K, 0.2 Torr O₂, 0.04 Torr C₂H₄, (b) 500 K, 0.1 Torr O₂, 0.1 Torr C₂H₄, (c) 500 K, 0.04 Torr O₂, 0.1 Torr C₂H₄. (a) の測定条件は Fig. 4.4.1(d)と同じ。

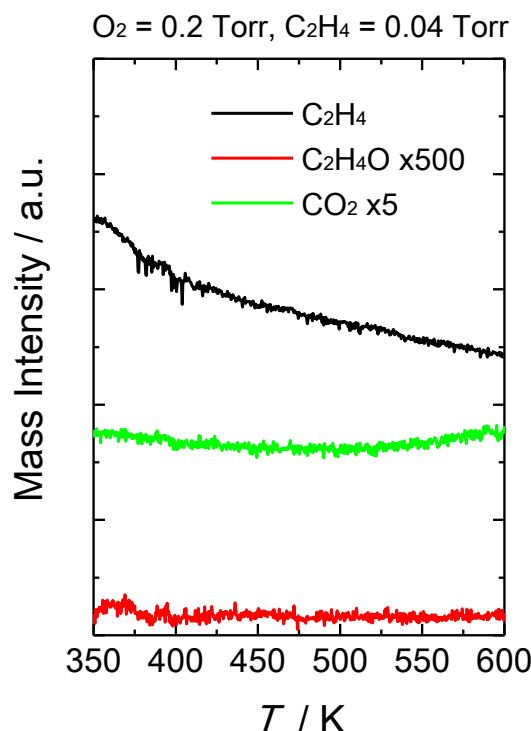


Fig. 4.4.3. Ag(111)を用いた 0.2 Torr O_2 , 0.04 Torr C_2H_4 雰囲気下の反応実験： C_2H_4 (黒), C_2H_4O (赤), CO_2 (緑).

C_x の帰属についてさらに検討を行った． Fig. 4.4.1.(b), (d)の $O 1s$ と $C 1s$ を比較するとよく似ていることが分かる． 求電子酸素と C_x のペアはカーボネート由来のピークと帰属したくなるが， 超高真空または準大気圧酸素中では 460 K 以下でカーボネートは脱離することが知られているため安易に帰属はできない^{[10][11]}． そこで， XPS のピーク面積比 O_{elec}/C_x による検討を行った． ガスによる X 線の吸収の効果を補正するために， Fig. 4.4.2 を用いて O_2 ガスと C_2H_4 ガスのピーク面積を導入圧力比で規格化して O_{elec}/C_x 比を算出した(Table 4.4.1)． どの条件でも O_{elec}/C_x 比は概ね 3 であることから， 求電子酸素と C_x がカーボネート(CO_3)由来であると帰属できることが分かった．

硫黄や塩素フリーの Ag(111)単結晶上でも求電子酸素(530 eV 酸素種)が生成し， その正体がカーボネートであった． O_2 ガスと C_2H_4 ガスの共存下ではカーボネートが定常的に存在できることが分かった． 一方で， 本研究における「求電子酸素」と活性の関係については今後も検討が必要である． また， Fig. 4.4.1.(b), (d)を比較すると求電子酸素の $O 1s$ の構造が異なっている． これは， 被覆率や共吸着物による化学状態のわずかな変化を反映したものだと考えられるが， これも今後の検討課題である．

Table 4.4.1. XPS の O₂ と C₂H₄ のガスピークの強度で補正した O_{elec} と C_x のピーク面積と O_{elec}/C_x 比.

	O 1s intensity		C 1s intensity		O _{elec} /C _x atomic ratio
	O _{elec}	O _{2 gas}	C _x	C ₂ H _{4 gas}	
O ₂ 0.2 Torr, C ₂ H ₄ 0.04 Torr 500 K (Fig. 4.4.1(d), Fig. 4.4.2(a))	4.65	5	1.76	1	2.7
O ₂ 0.1 Torr, C ₂ H ₄ 0.1 Torr 500 K (Fig. 4.4.2(b))	1.56	1	0.631	1	2.5
O ₂ 0.04 Torr, C ₂ H ₄ 0.2 Torr 500 K (Fig. 4.4.2(c))	2.90	1	0.845	5	3.4

4.4.2. オージェ電子収量酸素 K 端 NEXAFS によるカーボネートの配

向性についての検討

Fig. 4.4.4 に Fig. 4.4.1 の XPS と対応するような条件で測定した O-K NEXAFS を示す. 図左は 15° の角度で入射した水平偏光の X 線で測定したスペクトルで, 図右は垂直偏光で測定したものである. NEXAFS スペクトル 1 本の測定に 1 時間ほどかかるが, 500 K O_2 と C_2H_4 混合ガス雰囲気下で長時間置くと Ag(111) 表面に硫黄と塩素が湧き出すことが分かったため Fig. 4.4.1 より低い 470 K で測定した. Fig. 4.4.5 に NEXAFS 測定前に表面状態を確認するために測定した XPS を示す. 測定後にも表面状態を確認しているが割愛する. 基本的には Fig. 4.4.1 と同じ表面状態といえるが, Fig. 4.4.1(b) と Fig. 4.4.5(b) の C 1s のカーボネートの 2 つのピークの強度比が異なっていることに注意したい. この比はわずかな温度の違いやチャンバーの実験履歴によって変化するが制御は難しい.

まず, 共通して 531 eV と 540 eV に O_2 ガスの π^* 軌道と σ^* 軌道由来のピークが観測された. σ^* 軌道のピークは 545 eV 辺りまで構造を持っているが, 4.2 節で述べたように高調波由来の Ag $3p_{3/2}$ XPS の影響でかなり強度が落ちてしまっている. Fig. 4.4.4(a) の水平偏光の 534 eV, 垂直偏光の 533 eV にカーボネートの O $1s \rightarrow \pi^*$ 励起に帰属されるピークが観測された^[17]. ピーク強度は X 線の偏光ベクトル \mathbf{E} と遷移モーメント \mathbf{O} の内積の 2 乗に比例しているため, \mathbf{E} と \mathbf{O} の成す角が 0° のときに強いピークを与える. K 殻からの遷移の場合 σ^* 結合の遷移モーメントは結合方向であり, π^* 結合の遷移モーメントは結合方向に垂直なので偏光 XAFS から官能基の配向性を知ることができる. 従って図示されているように, 水平偏光で観測されているのは表面平行なカーボネート, 垂直偏光で観測されているのは立ち上がったカーボネート由来のピークと帰属できる. 励起エネルギーの違いは配向の違いによるものである. 一方で, $\sigma^*(\text{C}=\text{O})$ 軌道のピークは垂直偏光でのみ観測されている. この理由は 2 つ考えられる. まず, 立ち上がったカーボネートの酸素原子は銀との相互作用の有無で電子状態に幅が生じる. 従ってピークがブロードになっていると考えられる. 次に, 表面平行のカーボネートの $\sigma^*(\text{C}=\text{O})$ 軌道は垂直偏光の X 線でのみ励起されるが, 立ち上がったカーボネートの $\sigma^*(\text{C}=\text{O})$ 軌道は両偏光で励起される. 結果として, 水平偏光では $\sigma^*(\text{C}=\text{O})$ 軌道の強度は弱まり, 垂直偏光では $\sigma^*(\text{C}=\text{O})$ 軌道の強度が強まった結果 Fig. 4.4.4 のようなピークを呈したと考えられる.

Fig. 4.4.4(b) に求核酸素(表面酸化物)の NEXAFS を示した. この測定は NEXAFS 測定プログラムのテストの意味合いがあり, 文献と同じ 529 eV という低エネルギーにピークを呈することを確認できた^[18].

反応ガス中 470 K で測定した O-K NEXAFS を Fig. 4.4.4 に示す. 表面平行のカーボネートの O 1s $\rightarrow \pi^*$, σ^* 励起と同じエネルギーにピークが現れた. XPS と O-K NEXAFS の結果を組み合わせることにより, 本論文の条件で現れた求電子酸素は Ag(111) 表面に平行なカーボネートであることが明らかになった.

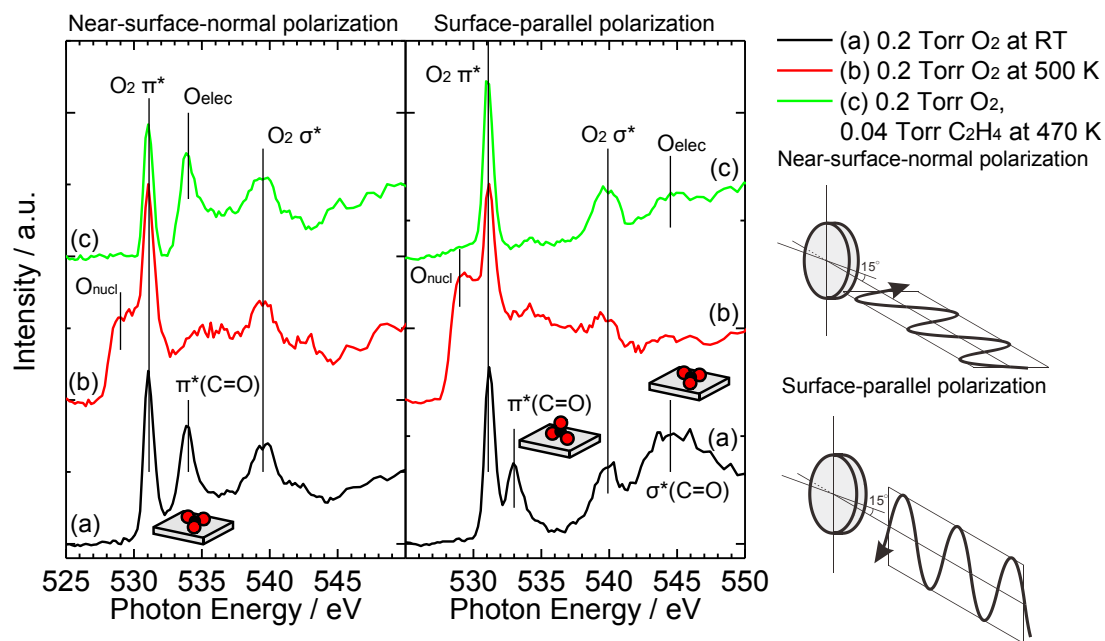


Fig. 4.4.4. Ag(111)を用いて測定された O-K NEXAFS. : (a) 室温 0.2 Torr O₂, (b) 500 K, 0.2 Torr O₂, (c) 470 K, 0.04 Torr C₂H₄, 0.2 Torr O₂. 酸素 KLL オージェの範囲の内 $E_{kin} = 514 \sim 516$ eV を積算することでスペクトルを得た.

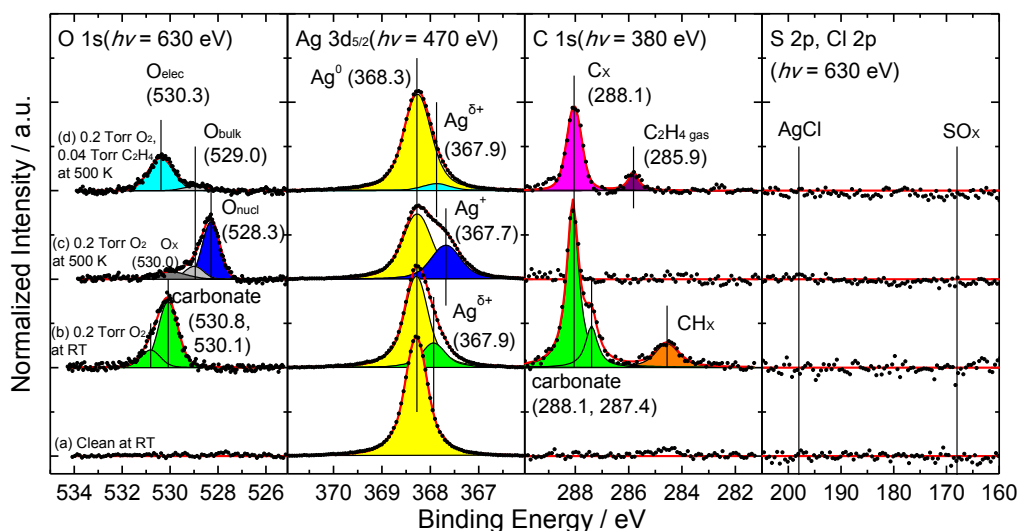


Fig. 4.4.5. Ag(111)を用いて O-K NEXAFS 測定前に以下の条件で測定された O 1s, Ag 3d_{5/2}, C 1s, S 2p, Cl 2p の XPS : (a) 室温クリーン表面, (b) 室温 0.2 Torr O₂, (c) 500 K, 0.2 Torr O₂, (d) 470 K, 0.04 Torr C₂H₄, 0.2 Torr O₂.

4.4.3. 昇温による表面酸素種の変化

先述のように、カーボネートは超高真空では 460 K^[10], 準大気圧 O₂ 中では 420 ~ 450 K で脱離することが知られている^[11]. そこで, 0.2 Torr O₂, 0.04 Torr C₂H₄ 雰囲気下で昇温しながら, Ag(111)上のカーボネートの挙動を XPS により観察した(Fig. 4.4.6).

室温で反応ガスを導入すると Ag(111)表面は 2 種のカーボネートとエチレンの分解物と思われる炭化水素類に覆われた. Fig. 4.4.1(b), 4.4.5(b), 4.4.6(b)の C 1s を比較すると炭化水素の被覆率が大きいほど 287.4 eV に帰属される立ち上がったカーボネートが多くなっていることが分かる. また, O 1s が酸素のみを導入した実験と異なり分裂をしていないが, 先述のように共鳴や共吸着物の影響でブロードニングしているのだと考えられる.

370 K まで昇温すると炭化水素が脱離して立ち上がったカーボネートも消失している. 昇温を続けるとややピークが小さくなるものの 470 K までカーボネートが定常的に Ag(111)上に存在し続けることが分かった. また, 図に示していないがこのまま昇温を続けると 530 ~ 570 K を境に可逆的に表面カーボネートは失われる. カーボネートが存在できる温度範囲は銀ホイルを用いた先行研究における活性温度範囲(420 ~ 520 K)を含んでいる^[2]. 理論計算を用いた研究ではカーボネートの酸素は求電子的性質があることが報告されている一方で^{[19][20]}, 実験的にはエチレンの水素を引き抜くという求核的な性質も報告されている^[21]. アルミナ担持銀微粒子触媒を用いた大気圧赤外分光実験では反応中の触媒表面にカーボネートが存在することが報告されている^[22]. 今後はより高圧の AP-XPS または赤外分光による研究によってカーボネートと活性との相関を明らかにする必要がある. その際には C₂H₄ よりも選択率が良いとされる C₂D₄ を用いた実験や^[23], 逆に低選択率である Ag(110)を用いた実験などが比較として考えられるだろう^[24].

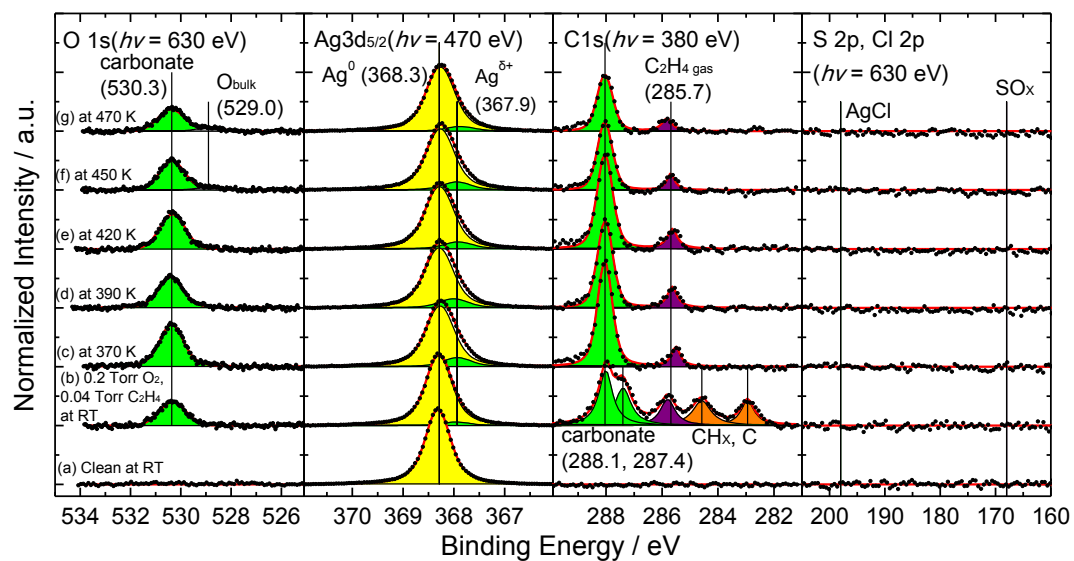
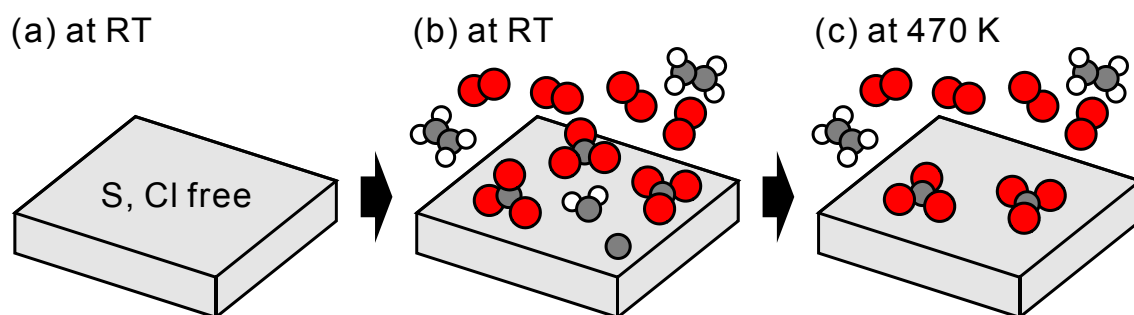


Fig. 4.4.6. Ag(111)を用いて以下の条件で測定された O 1s, Ag 3d_{5/2}, C 1s, S 2p, Cl 2p の XPS : (a) 室温クリーン, (b) 室温 0.2 Torr O₂, 0.04 Torr C₂H₄, (c) 370 K, (d) 390 K, (e) 420 K, (f) 450 K, (g) 470 K.

4.5. 結論

オージェ電子収量NEXAFS測定システムを開発し, NAP-XPS と NAP-NEXAFS を組み合わせることで準大気圧反応条件下の Ag(111)表面には表面平行なカーボネートが存在することを明らかにした. 今後はより高圧の AP-XPS または赤外分光による研究によってカーボネートと活性との相関を明らかにする必要がある.

また, オージェ電子収量 NEXAFS 測定システムについては測定を短時間化し, 広い範囲のオージェスペクトルを積算可能にすることで XPS の影響を排除する必要がある. あるいは単に高調波除去ミラーを設置することも考えられるが, NEXAFS 測定自体を一般運用に耐えられるようにするには測定の短時間化は必須である.



[参考文献 4]

- [1] Rocha, T. C. R.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *J. Catal.* **2014**, *312*, 12-16.
- [2] Bukhtiyarov, V. I.; Nizovskii, A. I.; Bluhm, H.; Hävecker, M.; Kleimenov, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *J. Catal.* **2006**, *238*, 260-269.
- [3] Jones, T. E.; Wyrwich, R.; Böcklein, S.; Carbonio, E. A.; Greiner, M. T.; Klyushin, A. Y.; Moritz, W.; Locatelli, A.; Menteş, T. O.; Niño, M. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3844-3852.
- [4] Böcklein, S.; Günther, S.; Reichelt, R.; Wyrwich, R.; Joas, M.; Hettstedt, C.; Ehrensperger, M.; Sicklinger, J.; Wintterlin, J. *J. Catal.* **2013**, *299*, 129-136.
- [5] Toyoshima, R.; Kondoh, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 083003.
- [6] Moddeman, W. E.; Carlson, T. A.; Krause, M. O.; Pullen, B. P.; Bull, W. E.; Schweitzer, G. K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2317-2336.
- [7] Wagner, C. D.; Zatko, D. A.; Raymond, R. H. *Anal. Chem.* **1980**, *52* (9), 1445-1451.
- [8] Tjeng, L. H.; Meinders, M. B.; van Elp, J.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A.; Johnson, R. L. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3190.
- [9] Kristiansen, P. T.; Rocha, T. C. R.; Knop-Gericke, A.; Guo, J. H.; Duda, L. C. *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 113107.
- [10] Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.* **1984**, *143*, 517-535.
- [11] Rocha, T. C. R.; Oestereich, A.; Demidov, D. V.; Hävecker, M.; Zafeirotos, S.; Weinberg, G.; Bukhtiyarov, V. I.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4554-4564.
- [12] Knudsen, J.; Martin, N. M.; Gånäs, E.; Blomberg, S.; Gustafson, J.; Andersen, J. N.; Lundgren, E.; Klacar, S.; Hellman, A.; Grönbeck, H. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 115430.
- [13] Grönbeck, H.; Klacar, S.; Martin, N. M.; Hellman, A.; Lundgren, E.; Andersen, J. N. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 115445.
- [14] Martin, N. M.; Klacar, S.; Grönbeck, H.; Knudsen, J.; Schnadt, J.; Blomberg, S.; Gustafson, J.; Lundgren, E. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15324-15331.
- [15] Jones, T. E.; Wyrwich, R.; Böcklein, S.; Rocha, T. C. R.; Carbonio, E. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28630-28638.
- [16] Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.* **1986**, *177*, 417-430.
- [17] Madix, R. J.; Solomon, J. L.; Stöhr, J. *Surf. Sci.* **1988**, *197*, L253-L259.
- [18] (a) Jones, T. E.; Rocha, T. C. R.; Knop-Gericke, A.; Stampfl, C.; Schlögl, R.; Piccinin,

- S. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9288-9312. (b) Jones, T. E.; Rocha, T. C. R.; Knop-Gericke, A.; Stampfl, C.; Schlögl, R.; Piccinin, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5846-5850.
- [19] Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T. *Surf. Sci.* **1988**, *206*, 426-450.
- [20] Patrito, E. M.; Olivera, P. P. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1237-1245.
- [21] Wachs, I. E.; Kelemen, S. R. *J. Catal.* **1981**, *71*, 78-87.
- [22] (a) Force, E. L.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1975**, *38*, 440-460. (b) Force, E. L.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1975**, *40*, 356-371.
- [23] Campbell, C.T. *J. Catal.* **1985**, *94*, 436-444.
- [24] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **1985**, *92*, 364-375.

第5章 結論と今後の展望

まず改めて第3章、4章の成果をまとめる。

第3章では、軟X線電気化学 XANES 装置を開発し、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 中の Nafion の振る舞いをその場観察した。Nafion は PEFC の導電性を担う重要な材料であるが、これまで元素選択的な手法でその場観察した例はほぼなかった。本研究により硫黄 K 端 XANES からスルホン酸基へのプロトンの吸脱着の情報が得られることがわかった。また、スルホン酸基の分解により白金に吸着した原子状硫黄が生成するという新たな劣化パスを発見した。

第4章では、XPS と酸素 K 端 XANES を組み合わせることで、エチレンのエポキシ化反応条件下において Ag(111) モデル触媒上に生成される酸素種の化学状態を明らかにした。この反応の活性酸素種の化学状態は長年の謎であったが、近年分子状の酸素種が活性種であることが示唆された。そこで、準大気圧 X 線光電子分光装置 (NAP-XPS) を用いて XANES を測定できるプログラムを開発し、XPS による各元素の精密な分析と組み合わせることで反応条件の Ag(111) 上には表面平行吸着のカーボネートが生成することを明らかにした。カーボネートと活性の関係は今後の課題であるが、これまで知られていなかったカーボネートの存在を明らかにした。

In situ 軟 X 線 XAFS 測定システムの開発という観点では、固気界面で反応する不均一触媒のその場観察に汎用的に採用可能な測定システムを開発することができた。特に各触媒反応の鍵となる軽元素分子について、運転条件による化学状態の変化や配向性の情報を得られたことは非常に意義がある。また、in situ 軟 X 線内殻分光は未だ一般的な手法でないため、他の測定法や理論計算と組み合わせることで威力を発揮できることを再確認した。一方で、微粒子触媒や固液界面で反応する触媒の測定を実用化するには、更なる分解能と S/N の向上が必要であることも分かった。以下で開発したシステムの発展例についていくつか考察していく。

XAFS 測定セル開発の今後の展開としてはまず、軟 X 線から硬 X 線まで測定可能なセル開発が挙げられる。これまでの in situ XAFS 測定では使用する X 線のエネルギーに合わせた測定法、測定セルが採用されてきたため、単純なデータの比較が出来なかった。近年広範囲の X 線を照射できるビームラインも建設されており、単一のセルで様々な元素の XAFS の測定が可能になった。軟 X 線 XAFS 測定で採用される蛍光法や電子収量法は、定義に従った XAFS 測定法である透過法とは厳密には同一の現象を観測していない。従来の硬 X 線 XAFS は高エネルギーゆえに軽元素分子の光分解の可能性があるが、測定範囲外であるため分解の確認が出来なかった。広範囲 X 線 XAFS 測定セルはこうした問題を

解決して新しい知見を与えることが出来る。

さらに、超軟 X 線領域の *in situ* 測定への発展が考えられる。PEFC の普及への課題のひとつに白金触媒が貴金属であるため全てのガソリン自動車を燃料電池車に置き換えることは資源量的に不可能ということがある。これを解決するために貴金属合金触媒の研究も盛んであるが、高活性な酸素還元触媒として窒素ドーピンググラフェンも提案されている^{[1][2]}。例えば、Fig. 5.1 のようなピリジン型の共役系を HOPG(高配向性熱分解グラファイト)上に載せるだけで非常に高活性が出るということが報告されている^[3]。反応時に窒素がピリジニウムなることで窒素の一位の炭素が酸素還元点になると言われているが、分光学的に捉えた例はない。N-K NEXAFS の測定には蛍光よりもオージェ電子収量の方が適しており、Fig. 5.2 のように燃料電池の電極以外に電子捕集用の電極を設置するという測定法が考えられる。

また、現在開発中の様々な電池や水素生成触媒等に本研究で開発した測定システムを採用することで、汎用性を高めていくことが重要である。

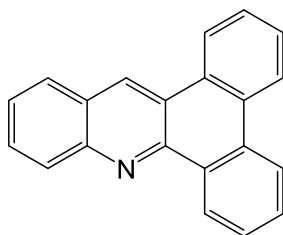


Fig. 5.1. dibenz[a,c]acridine.

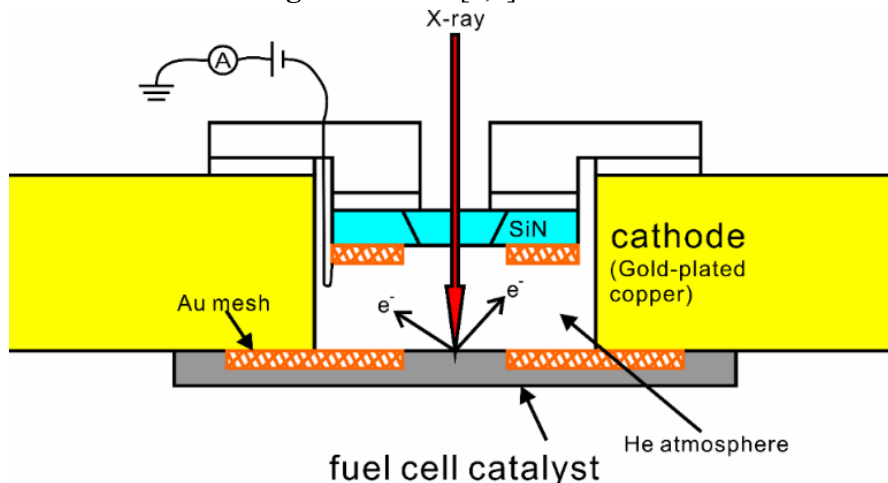


Fig. 5.2. 電子収量 NEXAFS セルの部分図.

NAP-XPS 装置を用いたオージェ電子収量 NEXAFS 測定システム開発については、まずは適用できる系を探索していくことが重要である。この測定システムは銅触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応や^[4]燃料電池の研究例^[5]があるが、未だ一般的な手法ではない。私の開発した測定システムの最大の課題は 4 章の

結論でも書いたが NEXAFS の測定速度向上である．また，NAP-XPS 装置自体の
 高圧化も重要である．これらが実現すれば様々な系に応用可能である．例えば，
 セリア上に 2-シアノピリジン（2-cyano-pyridine）を吸着させると強力なメトキシ化触媒として働く
 という報告がある^[6]．基板との相互作用により強塩基点が形成されると言われて
 いるが，XPS では炭素，窒素種のピークを見分けるのは難しい可能性もある．偏
 光 NEXAFS を用いれば空軌道の構造によって区別できるうえ表面での配向の情
 報も分かるため，反応機構の解明に大きな威力を発揮すると期待される．

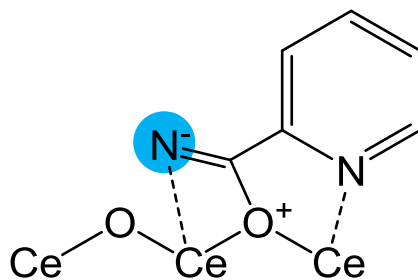


Fig. 5.3. セリアに吸着した 2-シアノピリジンの強塩基点.

このように，本研究で開発した測定システムは様々な発展例が考えられ，観測
 対象とする軽元素分子も電解質や反応物ではなく触媒そのものとして提案され
 る例も増えている．本研究は軽元素分子のその場観察技術開発にとって重要な
 一歩であったが，多くの課題も浮き彫りになった．本研究を批判的に検討・発展
 させることによって実環境での実触媒の観測が実現することを期待する．

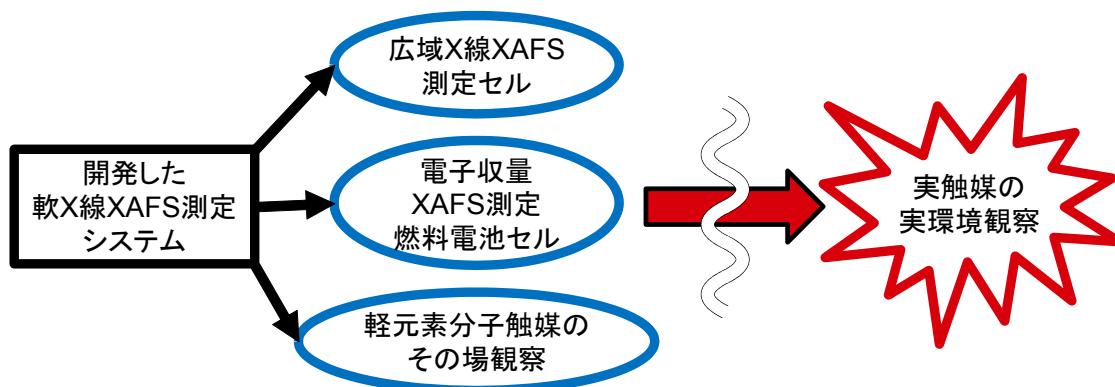


Fig. 5.4. 本論文の位置づけと今後の展望.

[参考文献 5]

- [1] Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, 323, 760-764.
- [2] Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J. *Science* **2016**, 351, 361-365.
- [3] Shibuya, R.; Kondo, T.; Nakamura, J. *ChemCatChem* **2018**, 10, 2019-2023.
- [4] (a) Greiner, M. T.; Jones, T. E.; Johnson, B. E.; Rocha, T. C. R.; Wang, Z. J.; Armbrüster, M.; Willinger, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 25073-25089. (b) Greiner, M. T.; Jones, T. E.; Klyushin, A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 11825-11832.
- [5] Streibel, V.; Hävecker, M.; Yi, Y.; Vélez, J. J. V.; Skorupska, K.; Stötz, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Arrigo, R. *Top. Catal.* **2018**, 61, 2064-2084.
- [6] (a) Tamura, M.; Kishi, R.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8580. (b) Tamura, M.; Kishi, R.; Nakayama, A.; Nakagawa, Y.; Hasegawa, J.; Tomishige, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (34), 11857-11867.

業績

1. 公刊学術論文(主著)

本博士論文は以下の論文を基に執筆された.

- (1) Isegawa, K.; Ueda, K.; Hiwasa, S.; Amemiya, K.; Mase, K.; Kondoh, H. Formation of carbonate on Ag(111) under exposing to ethylene and oxygen gases evidenced by near ambient pressure XPS and NEXAFS. *Chemistry Letters* **2019**, 48, 159-162.
- (2) Isegawa, K.; Kim, D.; Kondoh, H. Chemical state changes of Nafion in model polymer electrolyte fuel cell under oxygen/hydrogen gas atmosphere observed by S-K XANES spectroscopy. *RSC Advances* **2018**, 8, 38204-38209.
- (3) Isegawa, K.; Nagami, T.; Jomori, S.; Yoshida, M.; Kondoh, H. *In situ* S-K XANES study of polymer electrolyte fuel cells: changes in the chemical states of sulfonic groups depending on humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18, 25183-25190.

2. 公刊学術論文(共著)

- (1) Ikeda, H.; Koike, Y.; Shiratori, K.; Ueda, K.; Shirahata, N.; Isegawa, K.; Toyoshima, R.; Masuda, S.; Mase, K.; Nito, T.; Kondoh, H. Adsorption state of NO on Ir(111) surfaces under excess O₂ coexisting condition. *Surface Science* **2019**, in press.
- (2) Ueda, K.; Isegawa, K.; Amemiya, K.; Mase, K.; Kondoh, H. Operando NAP-XPS Observation and Kinetics Analysis of NO Reduction over Rh(111) Surface: Characterization of Active Surface and Reactive Species. *ACS Catalysis* **2018**, 8, 11663-11670.
- (3) Yu, Y.; Koh, Y. E.; Lim, H.; Jeong, B.; Isegawa, K.; Kim, D.; Ueda, K.; Kondoh, H.; Mase, K.; Crumlin, E. J.; Ross Jr, P. N.; Gallet, J.-J.; Bournel, F.; Mun, B. S. Chemical states of surface oxygen during CO oxidation on Pt(110) surface revealed by ambient pressure XPS. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, 29, 464001 (1)-464001 (6).
- (4) Ueda, K.; Yoshida, M.; Isegawa, K.; Shirahata, N.; Amemiya, K.; Mase, K.; Mun, B. S.; Kondoh, H. Operando Observation of NO Reduction by CO on Ir(111) Surface Using NAP-XPS and Mass Spectrometry: Dominant Reaction Pathway

to N₂ Formation under Near Realistic Conditions. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 1763-1769.

- (5) Ueda, K.; Suzuki, K.; Toyoshima, R.; Monya, Y.; Yoshida, M.; Isegawa, K.; Amemiya, K.; Mase, K.; Mun, B. S.; Arman, M. A.; Grånäs, E.; Knudsen, J.; Schnadt, J.; Kondoh, H. Adsorption and Reaction of CO and NO on Ir(111) Under Near Ambient Pressure Conditions. *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 487-496.

3. 国際会議発表

- (1) Isegawa, K.; Kim, D.; Yoshida, M.; Kondoh, H., *Operando* S-K XANES study on reversible and irreversible degradation of polymer electrolyte fuel cell due to humidity, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (NENCS), Tokyo, Japan, 2017 年 10 月 29 日発表.
- (2) Isegawa, K.; Yoshida, M.; Ueda, K.; Mase, K.; Kondoh, H., Auger electron yield XANES analysis of oxygen species on Ag(111) under ethylene epoxidation condition, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, 2017 年 10 月 24 日発表.
- (3) Isegawa, K.; Nagami, T.; Jomori, S.; Yoshida, M.; Kondoh, H., *In-situ* S-K XANES study of Nafion in PEFCs: Changes in the chemical states due to humidity and X-ray Photodecomposition, ASOMEA-VIII: 8th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, Aichi, Japan, 2016 年 11 月 23 日発表.

4. 国内講演会発表

- (1) 伊勢川和久, 吉田真明, 上田昂平, 白幡尚生, 増田志歩, 間瀬一彦, 近藤寛, 軟 X 線分光法と質量分析による Ag(111)表面のエチレンのエポキシ化反応活性酸素種の研究, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 茨城県立県民文化センター, 水戸, 2018 年 3 月 3 日発表.
- (2) 伊勢川和久, 金埜賢, 吉田真明, 近藤寛, S-K XANES による固体高分子形燃料電池の *operando* 測定と乾燥に伴う Nafion の劣化の研究, 第 6 回 JACI/GSC シンポジウム, 東京国際フォーラム, 東京, 2017 年 7 月 4 日発表.
- (3) 伊勢川和久, 吉田真明, 金埜賢, 近藤寛, S-K XANES による燃料電池の *operando* 測定と Nafion の化学状態の研究, 2016 年度量子ビームサイエ

ンスフェスタ，つくば国際会議場（エポカルつくば），つくば，2017 年 3 月 14 日発表.

- (4) 伊勢川和久，永見哲夫，城森慎司，吉田真明，近藤寛，S-K XAFS による燃料電池のその場測定と Nafion の光分解の研究，第 29 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム，柏の葉カンファレンスセンター，柏，2016 年 1 月 11 日発表.

5. 受賞

International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, NENCS Poster Award (Student) (2017年11月1日)

6. 職歴

慶應義塾大学 助教(有期) (2018年4月～2019年3月)

謝辞

研究や論文執筆において様々なアドバイスを下さった近藤寛教授に多大な感謝を申し上げます。また、私の在籍した研究室の前任の助教吉田真明先生(現山口大学准教授)には研究室での生活面でサポートしていただきました。高エネルギー加速器研究機構の間瀬一彦准教授には共同研究施設での振舞いや装置の使い方、実験の仕方など様々な面で助けて頂きました。その他、お世話になった方々に感謝申し上げます。